# Termodinámica fundamental

*José María Sala Lizarraga*
*Luis María López González*



UNIVERSIDAD
DE LA RIOJA

# TERMODINÁMICA
# FUNDAMENTAL

*MATERIAL DIDÁCTICO*

Ingenierías

nº 10

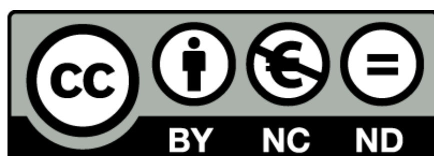
José María Sala Lizarraga
Luis María López González

# TERMODINÁMICA FUNDAMENTAL

*Tercera Edición*

UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

Servicio de Publicaciones







publicaciones.unirioja.es
E-mail: publicaciones@unirioja.es

ISBN: 978-84-694-1721-8

LA VIDA
*¿Qué es la vida*
*sino buscar,*
*hallar,*
*perder*
*y seguir buscando*
*de forma diferente?*
*¿Y la muerte?*
*¿Qué no es la muerte?*
*(LMLG)*

**A Chicho, in memoriam**
**A Eduardo, in vitam**
**A todos los Profesores de la Universidad**
**de La Rioja, in posterum**

# *PRÓLOGO*

*Con motivo de la reciente puesta en marcha del Segundo Ciclo de la Carrera de Ingeniero Industrial en el Centro de Enseñanzas Científicas y Técnicas de la Universidad de La Rioja, este libro tiene como objetivo servir de texto en la asignatura de "Ingeniería Térmica I" a los alumnos de 1er curso de la especialidad Mecánica, así como en "Técnicas Complementarias I (Programas A y B)" a los alumnos de 4º curso de las especialidades Eléctrica y Electrónica.*

*Al escribirlo se han pretendido dos finalidades básicas. Una es el presentar un curso moderno de* ***Termodinámica Fundamental****, necesario para todos los estudiantes de la carrera de Ingeniero Industrial. Además, se ha pretendido presentar los contenidos de forma que los alumnos comprendan con rigor y claridad los principios de la Termodinámica, para que puedan aplicarlos con seguridad. Este libro se complementa con nuestro texto de "PROBLEMAS DE TERMODINÁMICA FUNDAMENTAL"*

*El enfoque con el que se expone la Termodinámica es el macroscópico, ya que se considera que esta forma clásica de tratamiento tiene hoy en día absoluta vigencia y actualidad, aunque indudablemente plantea ciertas limitaciones. No obstante, presenta grandes ventajas. Por una parte, una mayor proximidad a la realidad y una más amplia generalización del concepto de irreversibilidad. Además, hay aspectos tan importantes como el análisis exergético que solamente pueden ser abordados bajo este planteamiento.*

*La exposición, en clase, de los diferentes temas irá acompañada del desarrollo de cuestiones y problemas prácticos. Para ello se resolverán casos de aplicación de los conceptos teóricos previamente expuestos. La experiencia nos demuestra que la asimilación de los conceptos sólo es posible si la enseñanza de la teoría va acompañada de unas clases de aplicación que servirán de afianzamiento y comprensión de la asignatura.*

*Este libro es el fruto de una estrecha y fecunda colaboración con el responsable de la docencia de Termodinámica dentro del Departamento de Máquinas y Motores Térmicos de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Ingenieros de Telecomunicación de Bilbao.*

*Queremos, finalmente, agradecer a los demás profesores de Termodinámica sus sugerencias y comentarios, amén de sus valiosas experiencias, tendentes a una mejora en la calidad del libro.*

*Esta tercera edición ratifica cuanto antecede.*

*Logroño, enero de 2.000.*

*Los autores.*

# LECCIÓN I CONCEPTO DE LA TERMODINÁMICA

## I.1 BREVE HISTORIA DEL DESARROLLO DE LA TERMODINÁMICA.

Antes de presentar una panorámica global de la Termodinámica, hemos creído conveniente hacer un esbozo de su historia, desde sus primeros balbuceos hasta su consolidación definitiva como ciencia.

En tiempos de Galileo, la Termodinámica no existía como tal ciencia. Siendo así que está basada en observaciones y experimentos sobre fenómenos térmicos, experimentos que requieren el uso de termómetros, es lógico que la primera etapa de su evolución fuera lo que hoy denominamos **Termometría**. Fue precisamente Galileo quien construyó el primer termómetro, en el que el cambio de volumen de un líquido servía como indicación de la variación de la temperatura. Para comienzos del siglo XVIII, los termómetros utilizados eran ya relativamente adecuados para los experimentos, si bien el concepto preciso de temperatura sólo puede ser obtenido a través de la propia estructura de la teoría termodinámica que se desarrollaría años después.

Una segunda época en la evolución de la Termodinámica nace con la aparición de los **calorímetros**. Durante esta etapa, que podríamos denominar preclásica, se elaboró la conocida **teoría del calórico**. Esta teoría se basaba en los postulados siguientes: 1) El calórico es un fluido elástico, cuyas partículas se repelen mutuamente con fuerza. 2) Las partículas del calórico son atraídas por partículas de materia, con diferente intensidad según las sustancias y sus estados de agregación. 3) El calórico es indestructible y no puede ser creado. 4) El calórico es perceptible (latente). El calórico latente es calórico que se ha combinado químicamente con partículas de sólido para formar líquido o de líquido para formar vapor. 5) El calórico pesa.

La teoría del calórico revolucionó los conocimientos de la época, manteniéndose hasta la mitad del siglo XIX. Con ella se desarrollaron las medidas de los calores específicos, siendo **J. Black** quien introdujo el concepto de afinidad por el calor, hoy denominado capacidad térmica, y más tarde descubrió los calores latentes en las transiciones de fase. Posteriormente, con el estudio de las reacciones químicas, la cantidad de información experimental que parecía apoyar la teoría del calórico era realmente impresionante.

A pesar de todos sus éxitos, la teoría del calórico experimenta una profunda crisis a mediados del siglo XIX, a raíz de los experimentos del **conde Rumford**. El aspecto más importante de estos experimentos es que ponían de manifiesto el hecho de que el trabajo mecánico es una fuente inagotable de creación de calórico, de modo que éste no se conserva y no podía ser, por tanto, de naturaleza material.

Aunque en ocasiones se ha presentado a Rumford como el fundador de la teoría del calor, realmente no conocía el concepto de energía, al menos el importante aspecto de

su conservación. Rumford propuso rechazar la idea de conservación del calórico, pero no hizo referencia a una ley más general de conservación que sustituyera a la antigua. No obstante, las ideas de Rumford fueron aprovechadas y ampliadas posteriormente por **J. P. Joule**, quien hacia 1840 propone la equivalencia entre el calor y el trabajo, desplazando así definitivamente la teoría del calórico.

Es interesante comentar que hoy en día quedan algunas reminiscencias de esa teoría, al menos en las expresiones utilizadas. Así, cuando se dice "este cuerpo está caliente", o "está más caliente que aquel otro", se está aceptando la idea de que los cuerpos "tienen calor". Como ya estudiaremos en este curso, los cuerpos tienen energía, mientras que el calor es una forma de intercambio de energía.

Paralelamente a la evolución de la termometría y calorimetría, es interesante destacar las experiencias sobre dilatación de gases realizadas por **Dalton y Gay-Lussac** hacia 1802, que juntamente con las de **Boyle** sobre la compresibilidad de los gases, hacen que hacia 1820 se acepte la relación entre la presión, el volumen y la temperatura conocida hoy día como ecuación térmica de los gases ideales.

El problema central que se planteaba en aquella época era el de admitir la idea de la transformación entre las distintas formas de energía y, al mismo tiempo, reconocer el principio de conservación en esta serie de transformaciones. A esto había que añadir una dificultad adicional, como era la de la asimetría en esos procesos de conversión, idea que tenía también que ser incorporada a la teoría.

El primero en unificar en una teoría estas ideas fue el ingeniero francés **S. Carnot**, quien al estudiar un problema eminentemente técnico, como es el de la mejora del rendimiento de las máquinas térmicas, desarrolló una serie de conceptos que iban a ser de importancia fundamental en la Termodinámica.

Carnot sigue apegado a la teoría del calórico dominante en su tiempo y considera que la potencia motriz de una máquina térmica procede del paso de calórico desde un cuerpo caliente a otro frío. Por analogía con una rueda hidráulica, la potencia motriz depende de la cantidad de calórico y de la diferencia de temperatura entre ambos cuerpos. Introdujo el concepto de ciclo ideal y por tanto la **idea de la reversibilidad** del mismo, al invertir el funcionamiento de la máquina. En esencia, quedaba implícito en la obra de Carnot que, para una diferencia de temperatura dada y una cierta cantidad de calórico, ningún ciclo podía generar más potencia motriz que el ciclo ideal. Se establecía así la base de lo que se denomina **Segundo Principio**.

En su época la obra de Carnot no fue comprendida. La Academia de Ciencias no mostró apenas interés, quizá porque se basaba en la teoría del calórico que estaba ya en declive. Pero tampoco los ingenieros supieron apreciar el valor de las ideas de Carnot, tal vez porque presentaba el estudio de las máquinas con un enfoque muy original.

Como hemos dicho, en la teoría de Carnot el calórico es una magnitud diferente del trabajo. No obstante la completa investigación experimental llevada a cabo por J.P. Joule le llevan a éste a la firme conclusión de que el calórico es realmente creado y que el **equivalente mecánico del calor**, que en 1844 fue establecido por **R. Mayer**, tenía siempre el mismo valor, cualesquiera que fueran las condiciones en las que se desarrollaran los experimentos.

La **Termodinámica Clásica** nace del esfuerzo de reconciliación de estos dos puntos de vista expuestos, aparentemente contradictorios. Por una parte, el carácter unitario de las distintas formas de energía, reflejado en el principio de Mayer-Joule. De otra, esa dualidad que la teoría de Carnot establece entre procesos reversibles e irreversibles, pues, efectivamente, la conservación del calórico en la teoría de Carnot sólo se satisface en el límite reversible. Esa dualidad a la que nos referíamos es propia de la Termodinámica, ya que no aparece en la Mecánica o en la Electrodinámica.

Fue **Rudolf Clausius** quien, en un trabajo publicado en 1850, consiguió armonizar ambas ideas. Clausius acepta la idea de Carnot de que es necesario el descenso de calor de un foco caliente a uno frío para conseguir la transformación del calor en trabajo, pero al mismo tiempo, abandona la idea de que la "cantidad" de calor se conserve. Realmente, esta síntesis marca un hito en la historia de la Física y representa el nacimiento de la Termodinámica como ciencia.

Un poco más tarde W. Thomson (**lord Kelvin**), quien en 1848 definió la escala de **temperatura termodinámica** basándose en los trabajos de Carnot, formula ya explícitamente los dos primeros principios de la Termodinámica. Posteriormente, en 1854, Clausius introduce la función **entropía**, lo que permite una formulación mucho más precisa del Segundo Principio.

Vemos así cómo el nacimiento de la Termodinámica está asociado al problema de la mejora del rendimiento de las máquinas térmicas, es decir, de la transformación de calor en energía mecánica. Si bien la Termodinámica se va a desarrollar después como una rama de la Física Teórica, sin embargo, nace al tratar de resolver un problema técnico, siendo un ejemplo claro de cómo el impulso decisivo en el desarrollo de las ciencias naturales a menudo procede de problemas de índole técnica.

Unos años más tarde, en 1869, **Massieu** introduce por primera vez **las "funciones características"**, a partir de las cuales todas las variables termodinámicas son obtenidas por diferenciación. Ya por aquella época comienza a aplicarse la Termodinámica al estudio de los equilibrios químicos y así, son conocidos de esa época los trabajos de **Hortsman**.

Sin embargo, la **Termodinámica Química** tiene su origen propiamente en el trabajo de **J. W. Gibbs** "On the equilibrium of heterogeneous substances", publicado en 1870. De una forma general y con gran simplicidad, Gibbs extiende la Termodinámica al estudio de los sistemas heterogéneos y con reacciones químicas. Puede decirse que no hay problema referente al equilibrio termodinámico que no pueda, en principio, ser estudiado con los métodos de Gibbs. Su obra es una extraordinaria biblia de material termodinámico, seguramente no explotada de forma completa.

El trabajo de Gibbs fue fundamentalmente teórico, de forma que su verdadera trascendencia sólo fue apreciada cuando se demostró su aplicabilidad mediante numerosas investigaciones experimentales. Varios autores como **Planck**, **Van Laar** y **Van der Waals**, completaron diversos aspectos del trabajo de Gibbs, demostrando, por ejemplo, la importancia del concepto de potencial químico.

Independientemente de Gibbs, **Helmholtz** introduce la variable termodinámica **energía libre** y obtiene la relación actualmente conocida como **ecuación de Gibbs-Helmholtz**. Por otra parte, **van't Hoof** deriva la ecuación denominada con su nombre y en 1886 **Duhem** establece la relación conocida como **ecuación de Gibbs-Duhem**. La

progresiva acumulación de datos de Termodinámica Química permitió a **Haber** llevar a cabo el primer estudio sistemático sobre variaciones de entalpía libre en un grupo de reacciones químicas de interés.

En el año 1906 **Nernst** publica su teorema del calor, que constituye el fundamento de lo que luego se llamará el **Tercer Principio**, completado después por **Planck, Lewis** y otros. Debido al interés en la determinación de entropías absolutas para el cálculo de equilibrios químicos, se desarrolló en gran medida la calorimetría de bajas temperaturas, especialmente por **Nernst, Eucken** y **Glauque**.

De gran importancia en el desarrollo de la Termodinámica es el trabajo publicado por **Carathéodory** en 1909, completado después con otro aparecido en 1935. Carathéodory presenta una **formulación axiomática** de la Termodinámica, desligada ya de conceptos empíricos e intuitivos y, por consiguiente, de gran interés científico. La **teoría de Carathéodory** es una formulación matemática de los resultados empíricos de Clausius y Kelvin. Por otra parte, ha habido una axiomatización de la Termodinámica fenomenológica de Gibbs, siendo **L. Tisza** y **Callen** los autores que más han contribuido a desarrollar esta teoría denominada **Termodinámica Macroscópica del Equilibrio,** o **MTE**.

El estado actual de la Termodinámica se caracteriza por el diseño de métodos termodinámicos más específicos y aplicaciones a procesos químicos particulares, además de una acumulación sistemática y una utilización cada vez más extensiva de datos. La introducción de las ideas de **fugacidad** y **actividad** por **G.N. Lewis** ha permitido la descripción de los gases y mezclas reales con la misma simplicidad formal que si de gases ideales o mezclas ideales se tratara. Fué precisamente Lewis quien acumuló gran cantidad de datos experimentales de potenciales de electrodo así como de entalpías libre de distintas sustancias, necesarias para el cálculo de las constantes de equilibrio.

En definitiva, como dicen **Lewis y Randall** en su obra "Thermodynamics", la función principal de la Termodinámica fué en su origen ayudar a mejorar la eficiencia en el diseño y uso de las máquinas que producen trabajo. Hoy en día esa función ha crecido en importancia, pero, además, la Termodinámica tiene otras numerosas aplicaciones, siendo uno de los pilares de la Tecnología Química moderna, de la Metalurgia, etc.

## I.2 LA TERMODINÁMICA CLÁSICA Y SUS DIFERENTES FORMULACIONES

En sentido general, **la Termodinámica es una parte de la Física que estudia las transformaciones de la materia asociada con sus variaciones de temperatura, así como la energía intercambiada en esas transformaciones. Su objeto de estudio es el sistema termodinámico**, esto es cualquier región del espacio que contiene en su interior un gran número de átomos, moléculas, fotones, iones, etc.

En este amplio sentido, el campo de la Termodinámica es uno de los más extensos de la Física. La mayor parte de los sistemas químicos, físicos o biológicos están constituidos por un gran número de moléculas, de forma que el objeto de la Termodinámica abarca a la naturaleza prácticamente en su totalidad. Utilizando la terminología convencional, puede decirse que la Termodinámica está relacionada con los fenómenos en los que intervienen el calor y la temperatura.

Cuando se estudia un sistema macroscópico se puede estar interesado, no ya en el conocimiento detallado del comportamiento de cada una de las individualidades que lo constituyen, sino simplemente en ciertos parámetros macroscópicos que lo caracterizan, es decir, cantidades tales como presión, volumen, temperatura, etc.

Si esos parámetros macroscópicos para un sistema aislado no varían en el tiempo, se dice que el sistema está en **equilibrio**. Por el contrario, si un sistema aislado no está en equilibrio, en general esos parámetros del sistema se modificarán. No cabe la menor duda de que las situaciones de equilibrio requerirán un tratamiento teórico mucho más simple que las situaciones más generales de **no equilibrio**, dependientes del tiempo.

Dentro de este contexto general existe un sentido más limitado del campo de la Termodinámica, al que se denomina **Termodinámica Clásica**, que tiene por objeto el estudio de sistemas que se encuentran en equilibrio y desde una perspectiva totalmente macroscópica. Por ello, y tal como algunos autores proponen denominarla, se trata en definitiva de una **Termostática**.

A diferencia de la Mecánica, que al estudiar el cuerpo rígido sólo considera sus aspectos externos, describiéndolo mediante unas coordenadas mecánicas, la Termodinámica Clásica está dirigida hacia el interior del sistema, de forma que para su descripción intervienen magnitudes que tienen relación con su **estado interno**. Estas magnitudes macroscópicas son las **variables termodinámicas** y el objeto de la Termodinámica Clásica es precisamente el encontrar **relaciones generales** entre esas variables, relaciones que estén en consonancia con las **leyes fundamentales** de esta ciencia.

Estas leyes han sido obtenidas como resultado de la experimentación y la generalización de esa experiencia, pero no están basadas en ninguna hipótesis sobre la estructura molecular, es decir, sobre el comportamiento microscópico del sistema. Precisamente, el **vigor** de su método estriba en su generalidad, que permite establecer una serie de relaciones y conclusiones a partir de un número mínimo de postulados. Pero a la vez, esa fuerza del método implica su **debilidad**, ya que de unos principios tan generales no puede obtenerse un número excesivo de conclusiones, de forma que muchas propiedades interesantes de los sistemas quedan fuera del alcance de la Termodinámica Clásica.

Una aplicación constante de los resultados de la Termodinámica a distintas situaciones reales ha demostrado que esas leyes son válidas, pues han permitido predecir la respuesta correcta en todos los casos. Es ésta su justificación empírica, pero desde luego suficiente, para aceptar su validez y su carácter universal. De cualquier manera, la Termodinámica Clásica no trata de explicar porqué esas leyes tienen esa forma particular, ni cómo son consecuencia de otras leyes de la Física que pueden ser consideradas como más fundamentales.

La Termodinámica Clásica o del Equilibrio ha sido expuesta según diferentes formulaciones. El desarrollo de la Termodinámica que se ha descrito en la sección anterior conduce a la formulación de **Clausius-Kelvin-Planck** (**CKP**).

En ella se recoge la formulación explícita de los dos Principios, basada en las experiencias de Joule sobre la equivalencia mecánica del calor y en las ideas de Carnot sobre las máquinas térmicas, utilizadas posteriormente por Clausius para establecer el Segundo Principio. A partir del teorema de Carnot sobre el rendimiento máximo de la

máquina de Carnot, se introduce la escala termodinámica de temperatura. Ello permite establecer el teorema de Clausius y definir la función entropía.

Este desarrollo de la Termodinámica presenta la ventaja de que es **intuitivo**. Además, tiene el interés pedagógico de la homogeneidad, en cuanto a que las materias afines estudiadas por los alumnos en los primeros cursos de la carrera presentan un enfoque fundamentalmente fenomenológico.

No obstante, el tratamiento CKP, aún con la versión de Planck sobre el enunciado de Kelvin, presenta algunas **imprecisiones y lagunas conceptuales** en algunas partes de su exposición. Así, se omiten los gradientes de temperatura que hacen posible la transmisión de calor en las etapas isotérmicas del ciclo de Carnot y que generan irreversibilidad.

Como una extensión de la formulación CKP puede considerarse la **Termodinámica de Gibbs**. Gibbs extiende la Termodinámica al estudio de los sistemas heterogéneos y con reacciones químicas, introduciendo la ecuación fundamental de un sistema generalizado y los potenciales termodinámicos. Son notables los logros de la geometrización de su teoría, habiendo desarrollado una teoría de la estabilidad basada en el análisis de la superficie de estados.

Además, Gibbs fue el primero en establecer una base analítica para la determinación de la energía disponible de un sistema en términos del trabajo útil máximo. Recientemente este concepto de disponibilidad energética de un sistema ha sido actualizado por Keenan, Rant, Baehr, etc, habiéndose desarrollado una **teoría de la exergía**, que tiene una gran aplicación en la Termodinámica Técnica.

Un tratamiento más riguroso que el CKP es la **formulación axiomática de Carathéodory**. A partir de unos axiomas, se desarrolla una teoría termodinámica. Así, en base a esos axiomas, la energía interna se introduce mediante conceptos mecánicos, definiéndose como el trabajo desarrollado en un sistema limitado por una pared adiabática. El calor es un término que aparece como consecuencia de un proceso no adiabático.

El Segundo Principio se formula considerando que en las proximidades de un estado de equilibrio de un sistema, existen estados que no pueden ser alcanzados mediante procesos adiabáticos reversibles. Utilizando una formulación y lenguaje puramente matemáticos, se llega a demostrar la existencia de una propiedad llamada **entropía**, tal que su valor no puede disminuir en un proceso adiabático.

El enfoque axiomático de Carathéodory es, desde luego, más riguroso que la formulación CKP, pero en cambio presenta el inconveniente de que el bagaje matemático requerido es mayor y la formulación es más abstracta. Estos últimos años se han hecho algunas revisiones de este tratamiento de la Termodinámica, fundamentalmente por parte de **Ladsberg** (1961) y **Buchdal** (1966).

La teoría fenomenológica de Gibbs ha sido axiomatizada en la llamada formulación de la **Termodinámica Macroscópica del Equilibrio, o MTE,** desarrollada por **Tisza** y **Callen**. Esta teoría parte de cuatro postulados. En el primero de ellos se introduce a priori la entropía, sin recurrir para nada al proceso clásico de la máquina de Carnot. Se postula también que la entropía de un sistema compuesto es aditiva, que toma un valor

máximo en el equilibrio y que la entropía del sistema se anula en el cero absoluto, lo que constituye el **Tercer Principio**.

Por último, otro desarrollo axiomático de la Termodinámica Clásica es el debido a **Hatsopoulos y Keenan**, que ha sido presentado de una forma simplificada por **Haywood**. Se basa esta formulación en un solo axioma, denominado la **Ley del Equilibrio Estable**, según el cual todo sistema aislado evoluciona en el transcurso del tiempo hasta alcanzar uno y sólo un estado de equilibrio final. Los denominados Primer y Segundo Principios se deducen de este axioma como simples corolarios.

La evolución que ha experimentado la Termodinámica Clásica como ciencia es muy parecida a la de otras ramas de la Física. Inicialmente se construye una base teórica, desarrollada por inducción directa de la **observación experimental** y, a partir de ella, se pasa a nuevas formulaciones basadas en **postulados** más concisos y abstractos.

Así, la formulación de Newton de la Mecánica condujo a los planteamientos de Lagrange y Hamilton; de manera semejante, a partir de la ley de Coulomb y de Ampère se llegó a las ecuaciones de Maxwell del Electromagnetismo. De modo similar, la formulación CKP de la Termodinámica se obtiene a partir de la observación experimental, mediante un método inductivo y, posteriormente, se desarrollan las nuevas formulaciones basadas en axiomas y definiciones, como la de Carathéodory, la MTE, o la de Hatsopoulos y Keenan.

La **Termodinámica del Equilibrio** ha sido precisamente la última de las teorías clásicas en experimentar esa **reformulación postulacional**. Como lo señala Callen, la razón de este retraso se debe a que, a finales del siglo pasado, que es cuando la Termostática experimentó su mayor evolución, la teoría molecular de la materia presentaba todavía numerosas lagunas y, en consecuencia, era necesario basar los fundamentos de la Termostática en las observaciones experimentales **macroscópicas**.

Hoy en día, en que la Mecánica Cuántica y la Mecánica Estadística Cuántica se consideran más fiables incluso que las ciencias macroscópicas, ha sido posible reformular la Termodinámica Clásica de forma que, aun cuando continúa siendo una ciencia macroscópica, sus postulados básicos están directamente relacionados con su fundamento mecánico-estadístico último.

Esta primera parte de la genérica asignatura de Termodinámica, en algunas Escuelas de Ingenieros, y de Ingeniería Térmica, en otras, a la que se ha denominado simplemente **"Termodinámica Fundamental"**, consiste en un curso de Termodinámica Clásica, desarrollado bajo el enfoque CKP.

Son varias las razones de esta elección. Aunque como ya hemos dicho se han desarrollado formulaciones axiomáticas de la Termodinámica matemáticamente más elegantes, la que proponemos es **suficiente rigurosa**. Presenta la ventaja de que los conceptos llegan al alumno de una forma **intuitiva e inmediata**, por lo que pueden ser aplicados con seguridad. Además, uno de los objetivos de la asignatura es presentar la teoría de la **exergía** con la mayor claridad posible, dado su gran interés en la Termodinámica aplicada, siendo así que esta formulación permite la exposición de esas ideas de una forma sencilla y natural.

# I.3 TERMODINÁMICA DE PROCESOS IRREVERSIBLES.

Una evidente limitación de la Termodinámica Clásica es que sus conclusiones son aplicables solamente para sistemas en equilibrio. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los estados de verdadero equilibrio sólo se alcanzan en condiciones excepcionales. Así mismo, la mayoría de los fenómenos estudiados en ingeniería, biología, meteorología, etc, son **procesos irreversibles**, que tienen lugar lejos del equilibrio. Esto pone de manifiesto la necesidad de una extensión de los métodos de la Termodinámica, a fin de incluir los procesos irreversibles en su ámbito de estudio.

La Termostática utiliza dos métodos indirectos, que de alguna manera permiten obtener una cierta información sobre los procesos. Uno de ellos consiste en considerar que los estados inicial y final son **estados de equilibrio**, lo que posibilita determinar el efecto global del proceso. El otro método consiste en comparar los procesos reales con procesos idealizados, no físicos, como son los **procesos cuasiestáticos**. Evidentemente ninguno de estos métodos permite encontrar una respuesta al problema central, que es el de la determinación de las velocidades a las que se realizan los procesos físicos reales.

Aunque ya, en 1854, **lord Kelvin** hizo un estudio sobre los fenómenos termoeléctricos, la **Termodinámica de los Procesos Irreversibles (TPI)** no experimentó una gran evolución hasta la formulación, por **L. Onsager**, de las relaciones de reciprocidad. En estos últimos años, la TPI ha avanzado extraordinariamente, gracias a las aportaciones de científicos de muy diferentes disciplinas, como físicos, ingenieros, biólogos, matemáticos, etc.

La teoría de Onsager se basa en la **hipótesis del equilibrio local**, según la cual los sistemas termodinámicos pueden, bajo ciertas condiciones, suponerse localmente en equilibrio aunque globalmente no lo estén. Esta hipótesis permite establecer la formulación local del Segundo Principio y como tal constituye el postulado central en el que se basa la TPI.

En la teoría de Onsager, la producción de entropía se expresa como suma de productos de las fuerzas y los correspondientes flujos. En la proximidad del equilibrio, los flujos se expresan en función de esas fuerzas o afinidades mediante unas relaciones lineales, en las que aparecen los coeficientes fenomenológicos. Esta **Termodinámica Lineal** es válida, como hemos dicho, para sistemas no muy alejados del equilibrio y, aunque pueda parecer sorprendente, muchos procesos físicos de interés se pueden considerar lineales.

No obstante, muchas de las aplicaciones de la TPI se encuentran en la zona no lineal. Éste es el caso de la gran mayoría de las reacciones químicas, de los fenómenos de memoria en sólidos y viscoelásticos, etc. Se han desarrollado varias teorías que extienden la TPI a la zona **no lineal**. Una de ellas es de corte onsagerista, desarrollada por **Prigogine**, **Glansdorff** y **Nicolis**. Otra es la propuesta en el ámbito de la **Termodinámica de los Medios Continuos**, debida a **Coleman**, **Noll** y **Truesdell**. Hay también otras teorías como la de **Müller** o la llamada **Termodinámica Extendida** de **Lebon** y colaboradores.

En general, en las Escuelas de Ingenieros de nuestro país, las materias relacionadas con la Termodinámica y con los procesos han sido desarrolladas de forman totalmente independiente. Por una parte se estudia Termodinámica Clásica, que como hemos

dicho, en ningún momento se plantea cuestiones relacionadas con la velocidad de cambio. Por otra se estudia Cinética, donde el interés se centra en los mecanismos de reacción y en las barreras que retardan estos cambios.

Por ello hemos creído conveniente introducir en el programa unos elementos de TPI, concretamente de **Termodinámica de Medios Continuos**. El interés de ello estriba en que de esta manera se ofrece un tratamiento generalizado de la Termodinámica, en el cual quedan incluidos los aspectos básicos de la Termodinámica Clásica. Además se evitan imprecisiones que se presentan en la aplicación de la Termodinámica Clásica en equipos y procesos industriales, es decir, en lo que constituye la Termodinámica Técnica. No obstante, están desarrollados en nuestro libro **"Termodinámica Aplicada"**, al que nos remitimos.

## I.4 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA.

Aunque, como ya hemos dicho anteriormente en este curso se va a estudiar Termodinámica Clásica, no obstante, hemos creído conveniente en esta lección de Introducción hacer una referencia a la denominada comúnmente **Termodinámica Estadística.**

En definitiva, la Termodinámica Estadística trata de hallar el nexo de unión entre las **propiedades mecánicas** de las partículas (velocidades, posiciones, energías cinética y potencial, etc) y las **propiedades termodinámicas** del sistema (temperatura, presión, etc).

Los antecedentes de la Termodinámica Estadística se hallan en el desarrollo de la **teoría mecánica del calor**, basada en la teoría de **Maxwell**, quien estableció el principio de equipartición de la energía, y de **Boltzman**, quien en 1872 hizo un detallado análisis microscópico sobre la irreversibilidad y la aproximación al equilibrio. Estos trabajos condujeron a la ecuación integro-diferencial del transporte, denominada de Maxwell-Boltzman.

En 1877, Boltzman establece la relación entre la variable termodinámica entropía y el concepto estadístico de probabilidad de un estado, mediante la conocida ecuación

$$S = k \ln W \qquad (1.1)$$

Esta fórmula de la Física Clásica da una visión nueva del Segundo Principio, ya que mediante ella la entropía puede interpretarse en términos estadísticos.

Además de las contribuciones de Maxwell y Boltzman, es necesario destacar la importante aportación de Gibbs. El método de Gibbs introduce la idea de **colectivo**, basado en postulados que relacionan la media temporal de una variable mecánica con la media espacial de dicha variable.

Con la introducción por **Planck** de la teoría cuántica, la Mecánica Clásica es reemplazada por la Cuántica, con lo que se simplifica el tratamiento de la Mecánica Estadística. La descripción mecánica de las partículas en función de las coordenadas

de posición y momentos es sustituida por la descripción cuántica, mediante las funciones de onda y los niveles de energía.

En este contexto, la relación entre las variables macroscópicas (termodinámicas) y las microscópicas (mecánicas) se establece mediante el **postulado de Boltzman**, que relaciona la entropía con el número de microestados o complexiones del sistema. En definitiva, el problema consiste en calcular ese número total de estados compatibles con el estado termodinámico del sistema, es decir, se trata de calcular el número total de funciones de onda que corresponden al estado del sistema.

En el curso de una observación macroscópica hay continuamente transiciones de unos microestados a otros. Además, cada uno de esos microestados tienen "a priori" igual probabilidad. Especificando las propiedades de las partículas, se obtiene el número de microestados, que se determinará por la distribución más probable. Con la introducción de la **función de partición** o suma de estados, se calculan las funciones de estado, las propiedades térmicas, etc, del sistema considerado.

Resulta llamativo el hecho de que se puedan conocer con bastante precisión sistemas de muchas partículas, con un método de análisis relativamente simple. Precisamente la clave del éxito radica en el enorme número de moléculas de que consta un sistema real. En efecto, los argumentos de tipo estadístico son tanto más satisfactorios cuanto más grande sea el colectivo sobre el que se aplican.

Ésta es pues la causa por la que la Termodinámica Estadística haya cosechado tantos éxitos en sus dos objetivos fundamentales: **deducir las leyes generales** de los sistemas termodinámicos, esto es, los principios de la Termodinámica y **obtener las características** peculiares de cada sistema, como son su ecuación fundamental, sus ecuaciones de estado, o en general, sus propiedades en el equilibrio.

Es, pues, notable la aportación del enfoque microscópico de la Termodinámica para la explicación de las propiedades de la materia y, por tanto, para el estudio de la **Fisicoquímica**. No cabe la menor duda de que la Termodinámica Estadística ha contribuido de forma decisiva al avance de la Fisicoquímica.

Para sistemas que no están en equilibrio, la aplicación del método estadístico da origen a la **Mecánica Estadística de los Procesos**. Está basada en los mismos postulados que **la teoría del equilibrio**, además de uno adicional que hace referencia a **la simetría en el tiempo** de las leyes físicas. A partir de esos postulados generales se desarrolla una teoría que culmina en unos teoremas que a su vez constituyen los postulados de la Termodinámica de los Procesos Irreversibles.

Como hemos dicho anteriormente, éste es un curso de Termodinámica Clásica con algunos fundamentos de **Termoquímica**, de forma que el enfoque es puramente macroscópico. Esto no es óbice, para que en algunas ocasiones, como al estudiar la ecuación de estado de **Van der Waals** o los calores específicos de los gases ideales, etc. hagamos algunos comentarios marginales de tipo molecular, siempre desde el punto de vista clásico.

En la figura 1.1 se presenta un esquema de los distintos enfoques de la Termodinámica, resumiendo de esta manera lo dicho en ésta y anteriores secciones.

## I.5 TERMODINÁMICA Y ENERGÉTICA.

Uno de los objetivos de la Termodinámica es el estudio de los intercambios de energía asociados a los procesos que la materia experimenta. Por ello, hemos creído conveniente hacer unas consideraciones sobre el papel desempeñado por la Termodinámica dentro del contexto general de la **Energética**.

El contenido moderno del concepto de energía fue ya establecido por **Mayer**, aunque el principio de conservación de la energía mecánica fue enunciado un siglo antes por **J. Lagrange**. Por otra parte, materia y energía han sido los dos sustratos básicos de la ciencia hasta que **A. Einstein** consiguiera relacionarlos.

Pero el aspecto que aquí nos interesa resaltar es el de la **utilización** de esa **energía** y la **transformación** hasta disponerla en una forma tal que pueda satisfacer una serie de necesidades. Es interesante notar cómo a lo largo de la historia, el hombre ha concentrado siempre su atención en torno a la utilización de la energía. Así ha ocurrido desde el descubrimiento del fuego, las minas de carbón, etc., hasta llegar a nuestros días, en que la energía se convierte en el protagonista central de la técnica moderna.

Puede decirse que la energía se encuentra en la base misma del desarrollo industrial. Precisamente, el origen de la Primera Revolución Industrial estuvo en la máquina de vapor de **Watt**, que permitió sustituir el trabajo muscular por el vapor y la energía eléctrica. En la actualidad y también en un futuro, al menos a corto y medio plazo, la energía ocupa un lugar tan destacado en el desarrollo industrial y en el bienestar de las naciones, que sin ella nuestra civilización no sería concebible.

La crisis energética iniciada en el año 1973 ha hecho variar las perspectivas del desarrollo del modelo de sociedad, que hasta entonces había estado basado en el uso abundante y el despilfarro de una energía de muy bajo precio. Hoy en día, el gran desafío de la técnica es lograr equipos con una buena eficiencia y un uso racional de la energía. Para superar ese desafío, sin que sufra naturalmente el bienestar alcanzado, uno de los grandes aliados de la técnica es precisamente la Termodinámica.

La tecnología desarrollada alrededor de la conversión de la energía, de su transporte y almacenamiento no hubiera sido posible sin las líneas maestras marcadas por la Termodinámica. Al establecer claramente la diferente calidad de los tipos de energía según su **contenido exergético**, la Termodinámica fija los límites óptimos en esa conversión, permite cuantificar los malos resultados alcanzados como consecuencia de las imperfecciones de los **procesos tecnológicos** y asimismo, señala los lugares sobre los que hay que actuar para conseguir una **mejora**.

Para lograr el **aprovechamiento** de la energía es necesario el empleo de aparatos y equipos construidos gracias al ingenio y saber humanos. La Termodinámica sirve de guía para valorar los procesos y máquinas empleados y obtener así transformaciones energéticas cada vez más perfectas.

## I.6 PLAN GENERAL DE LA TERMODINÁMICA.

Una vez expuestas las características más notables de las distintas formulaciones de la Termodinámica Clásica, en este apartado vamos a exponer el contenido de la enseñanza de la Termodinámica en el actual Plan de Estudios.

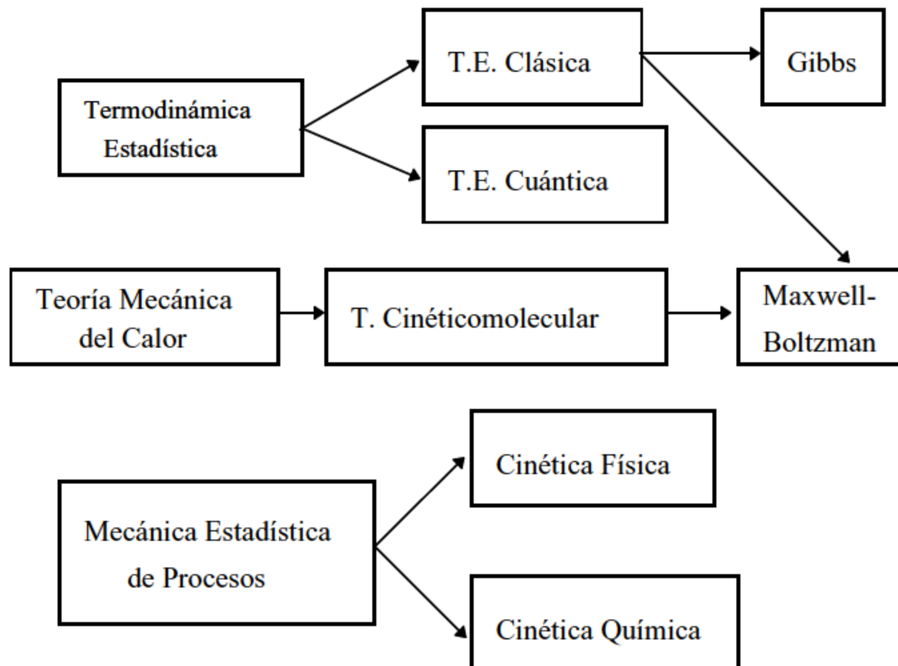
El plan general de las asignaturas, esquematizado en al figura 1.2, comprende dos bloques de contenidos bien diferenciados. En la primera asignatura, a la que denominamos **Termodinámica,** se desarrolla la Termodinámica Clásica utilizando la formulación CKP.

La segunda asignatura, a la que hemos denominado **Ampliación de Termodinámica,** comprende las lecciones que se refieren a la Termodinámica Aplicada y a su vez, puede subdividirse en Termodinámica Técnica y Termodinámica Química.

Las aplicaciones termomecánicas constituyen lo que se denomina la **Termodinámica Técnica**. Abarca temas tales como procesos de derrame y trabajo, ciclos de potencia y ciclos frigoríficos, acondicionamiento de aire, combustión y algunos aspectos relacionados con la conversión de la energía y la optimización de su utilización.

La parte de **Termodinámica Química** está desarrollada teniendo presente en todo momento las aplicaciones en los problemas de ingeniería. Se estudian los sistemas multicomponentes y una vez establecidas las variables necesarias para su descripción, se consideran los equilibrios físicos liquido-vapor, sólido-vapor, etc. Finalmente, se estudian los sistemas reactivos monofásicos y multifásicos a través de constantes de equilibrio. La obra de **Hougen**, **Ragatz** y **Watson**, una de las pioneras en la aplicación de la Termodinámica Química a los procesos en la Técnica, nos ha servido como punto de referencia.

## DISTINTOS ENFOQUES DE LA TERMODINÁMICA



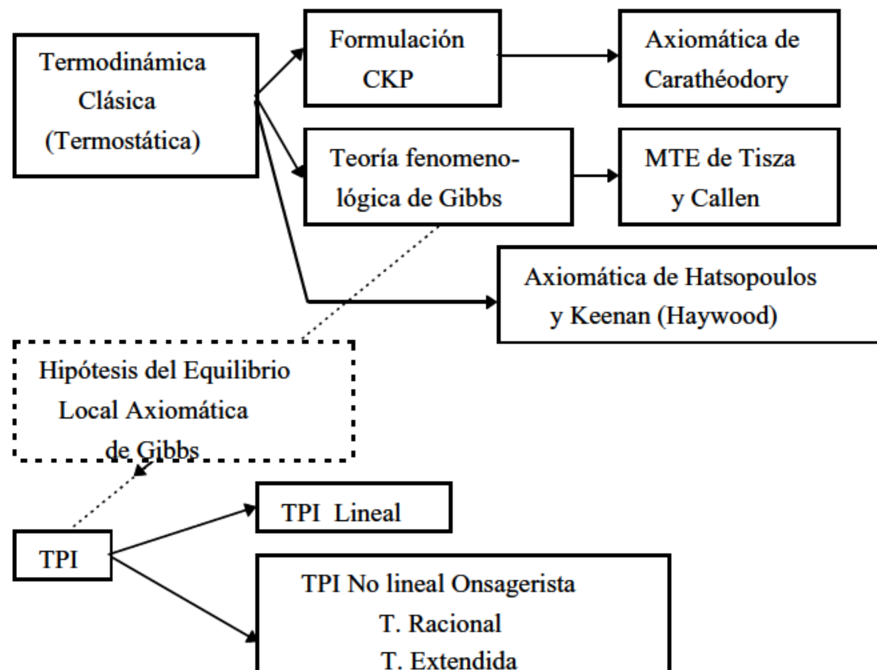




Figura 1.1

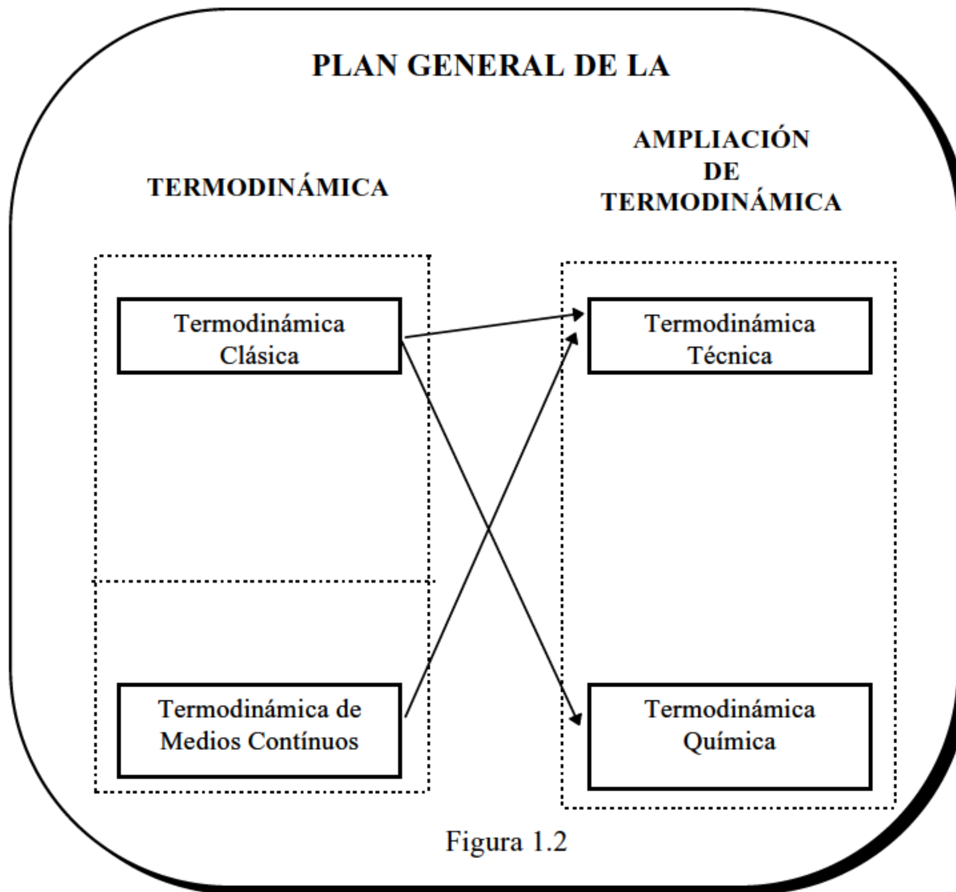


Figura 1.2

## I.7 RELACIÓN DE LA TERMODINÁMICA CON OTRAS DISCIPLINAS DE LA INGENIERÍA INDUSTRIAL.

Las distintas disciplinas impartidas en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Bilbao están relacionadas y se complementan con mayor o menor intensidad. Lo mismo podemos decir de la carrera de Ingeniería Industrial, en el **Centro de Enseñanzas Científicas y Técnicas de la Universidad de La Rioja**.

No cabe duda de que el objetivo del **primer ciclo** es el de proporcionar una **formación básica**, para que al iniciar el segundo, el estudiante disponga de unas sólidas bases que le permitan abordar con éxito el estudio de las distintas ciencias de la ingeniería. La "Termodinámica" es materia que se imparte en los primeros cursos, ó bien formando parte de las denominadas Técnicas Complementarias del segundo ciclo, y netamente responde al carácter de asignatura básica.

Así pues, la finalidad de su presencia en el **Plan de Estudios** es la de crear las bases necesarias para el posterior estudio de una serie de disciplinas, de las que algunas constituyen los aspectos quizás más relevantes en la formación de un ingeniero industrial, fundamentalmente en las intensificaciones de Técnicas Energéticas y Mecánica.

Vamos, pues, a estudiar sus **interconexiones** con otras asignaturas, haciendo referencia expresa a aquellas con las que tenga un mayor grado de afinidad. La Termodinámica requiere para su estudio conocimientos de Física general, Química general y Cálculo Infinitesimal. Pero son las interconexiones con otras materias, que forman parte de las asignaturas que se estudian posteriormente, las que consideraremos con mayor detalle.

**Relación con la Mecánica de Fluidos.**

Si bien es cierto que el desarrollo de un curso de Termodinámica Clásica no necesita para nada de la Mecánica de Fluidos, no lo es menos que el estudio de las aplicaciones de la Termodinámica, es decir, la Termodinámica Técnica, requiere de conceptos e ideas que forman parte de un curso típico en Mecánica de Fluidos.

Precisamente, uno de los objetivos de las dos asignaturas de Termodinámica es familiarizar al alumno con el establecimiento de balances de masa, energía, entropía y exergía. En un curso de Mecánica de Fluidos se estudian igualmente las ecuaciones globales de masa y energía, considerándose además las del momento lineal y angular.

Otro aspecto en el que ambas materias interaccionan ampliamente es en el estudio de derrame de fluidos, tanto compresibles como incompresibles, estudio que es imprescindible para comprender el funcionamiento de dispositivos tales como toberas, difusores, turbinas, turbocompresores, etc. Es además de importancia considerar en detalle el significado termodinámico del concepto de pérdida de carga, por sus enormes repercusiones en la Ingeniería Mecánica y Química.

Nos encontramos, pues, con que la Termodinámica Técnica requiere para su desarrollo de una serie de conceptos e ideas que son propios de un curso de Mecánica de Fluidos, pudiendo incluso presentarse un cierto solape en algunos temas entre ambas disciplinas. No sería descabellado, como ya se viene haciendo en algunas universidades norteamericanas, desarrollar la Termodinámica Técnica a través de un curso de **Termodinámica de Fluidos**, que englobaría al curso tradicional de Mecánica de Fluidos.

**Relación con la Termotecnia.**

La energía térmica es el contenido sobre el que versa la Termotecnia, en sus dos vertientes de calor y frío. Aunque frío y calor se distinguen únicamente por el rango de temperaturas en relación con la del ambiente, sin embargo, desde un punto de vista técnico son campos totalmente distintos.

La Termotecnia abarca todas las fases referentes a la energía térmica, que versa desde las **fuentes originarias**, tanto las convencionales como las renovables, **la generación**, es decir, la transformación de unos recursos energéticos en otras formas de energía que sean utilizables y la **aplicación**, ya sea en los procesos industriales o para el confort, como el acondicionamiento del aire. Además, incluye también el **transporte** cuando la generación y la utilización de la energía no coinciden en el mismo lugar y la **alteración del medio**, fundamentalmente la contaminación química y térmica.

Expuesto de forma esquemática los contenidos de la Termotecnia, es evidente su interconexión con la Termodinámica. En efecto, el establecimiento de criterios para

comparar las distintas formas de la energía, el estudio detallado de los procesos de conversión y la mejora de los mismos, el establecimiento de criterios para fijar el óptimo económico en proyectos relacionados con la energía térmica, etc, son aspectos que entran en el campo de la Termotecnia y cuya solución requiere evidentemente la aportación de la Termodinámica.

Finalmente, es importante señalar que la Termodinámica define de forma precisa qué es el calor, pero no enseña a calcular de forma directa el calor intercambiado por un sistema. Así, en las distintas situaciones en que se plantean los balances de energía, el calor se considera como un dato, o bien se supone que en la ecuación del balance todos los demás términos son ya conocidos y el calor intercambiado es la incógnita a determinar.

El curso de Transmisión de Calor, que se engloba dentro de la Termotecnia, constituye por tanto un magnífico y necesario complemento. De esta manera, la Termodinámica y la Transmisión de Calor se complementan y hacen posibles los proyectos técnicos realizados en el entorno de aplicaciones que corresponden a la Termotecnia.

**Relación con los Motores Térmicos.**

Los Motores Térmicos es una materia de claro contenido **tecnológico**, cuyo objetivo es el estudio de los fundamentos, modos de funcionamiento y diseño de los motores térmicos, entre los que se encuentran los motores alternativos de combustión interna, las turbinas de gas de combustión interna y externa y los motores de aviación a reacción, desde estatorreactores a turborreactores y motores cohetes.

El objetivo de un motor térmico es la transformación de la energía química de un combustible en energía mecánica, siendo la Termodinámica la ciencia básica para el estudio de esa transformación.

La situación típica que se presenta en un motor térmico es la de un sistema multicomponente y multifásico que experimenta reacciones químicas como son la reacciones de combustión. Son la Termodinámica y la Teoría Cinética fundamentalmente quienes marcarán las directrices a seguir para que esas reacciones se realicen de forma que se consiga el máximo efecto útil, dentro de las limitaciones técnicas impuestas por los requerimientos del propio motor.

Hoy en día, la **Teoría de la Combustión**, que es en definitiva la teoría de las reacciones químicas en el flujo de un fluido, ha alcanzado un grado de desarrollo tal que puede considerársela como una ciencia, en cuya base se encuentran elementos de Termodinámica Clásica y Mecánica de Fluidos, Teoría Cinética, Termodinámica Estadística, etc.

La Termotecnia y los Motores Térmicos son dos materias que constituyen la continuación lógica y el complemento de la Termodinámica en sus aplicaciones termomecánicas. La Termodinámica establece los fundamentos, enseña a calcular las pérdidas de energía y exergía y fija los rendimientos máximos, es decir, esos límites inalcanzables en los procesos reales. Por su parte, la Termotecnia y los Motores Térmicos se refieren a aspectos tecnológicos, a los problemas concretos que hay que resolver para que los dispositivos funcionen lo más cerca posible de esos límites que han sido marcados por la Termodinámica.

Así como la Mecánica de Fluidos sirve de soporte al estudio de la transmisión de calor, fundamentalmente la convección, la Termodinámica envuelve igualmente a los Motores Térmicos y a la Termotecnia. No es pues de extrañar que, con los actuales cambios propiciados por la Ley de Reforma Universitaria, estas cuatro disciplinas integren el área de conocimientos denominada "Máquinas y Motores Térmicos".

**Relación con las Tecnologías Químicas.**

La visión de **F. A. Henglein** sobre el vasto campo de la Tecnología Química ha influido de modo notable en la estructuración de la misma en nuestras Escuelas de Ingenieros Industriales, comprendiendo dos cátedras, una de Tecnología Química Fundamental y otra de Tecnologías Químicas Especiales.

No cabe duda de que el concepto de **operación unitaria** supuso un notable progreso en el desarrollo de la tecnología química. Un proceso industrial está constituido por una serie coordinada de operaciones individuales, de manera que para comprender el proceso es necesario analizar y comprender cada una de esas operaciones. Estas operaciones unitarias son las mismas en las distintas industrias en que se utilizan, aunque los métodos técnicos de llevarlas a cabo diferirán según el tipo de industria de que se trate.

Las operaciones unitarias tienen un carácter fisicoquímico, ya que si bien son básicamente operaciones físicas, se aplican a procesos en los que es necesaria la química para comprender su significado. Así, operaciones como la destilación, el secado, la extracción, etc, requieren un conocimiento de leyes fisicoquímicas. Precisamente, la parte del programa dedicada a la Termodinámica Química tiene como misión fundamental servir de soporte para el estudio y comprensión de esos procedimientos unitarios.

Además de las situaciones de equilibrio, que entran en el ámbito de la Termodinámica Clásica, la Tecnología Química se enfrenta a situaciones que no son de equilibrio, en las que es necesario conocer la velocidad a que se realizan los procesos.

El diseño de un equipo para la realización de un **proceso unitario** requiere conocer los fenómenos de transporte, esto es, la transferencia de masa, cantidad de movimiento y energía asociados con los gradientes de potencial químico, velocidad y temperatura. Pero además de la Cinética Física, la Tecnología Química necesita de la Cinética Química, ya que por ejemplo, para el diseño de un reactor químico es necesario conocer las velocidades con que se realizan las distintas reacciones químicas.

**Relación con la Ciencia de los Materiales.**

Hasta hace no muchos años, el progreso en Metalurgia y en general en la Ciencia de los Materiales ha tenido lugar por el método de las aproximaciones sucesivas y merced a las experiencias obtenidas en condiciones de producción. No obstante, la aplicación de la Termodinámica y la Fisicoquímica a los **procesos metalúrgicos** ha permitido no solamente un progreso más rápido sino que, sobre todo, ha hecho posible transformar unos conocimientos de tipo semiempírico en otros científicos y sólidamente estructurados.

Los numerosos datos termodinámicos de que hoy en día se dispone, permiten comprender mejor los procesos ya existentes, así como asistir a la aparición y desarrollo de otros nuevos. La publicación del diagrama de **Ellingham** ha marcado un hito en la historia de la Metalurgia Extractiva, al fijar con toda claridad las condiciones necesarias para la reducción de los óxidos.

Además, la aplicación de los métodos termodinámicos ha permitido estudiar las complicadas reacciones que tienen lugar entre sólido-gas, líquido-gas, metal-escoria, etc, en los altos hornos, convertidores L.D., hornos eléctricos, hornos Martin, etc.

No solamente en la Metalurgia Extractiva, también en la Metalurgia de Transformación, en los Plásticos, Materiales Cerámicos, etc. resultan imprescindibles los métodos termodinámicos. La interpretación de los diagramas de fase de las distintas aleaciones, el estudio de los tratamientos térmicos y particularmente de los procesos de carburación y descarburación, cementación, nitruración, etc, requiere una sólida base en Termodinámica.

## I.8 LA TERMODINÁMICA Y LA PROFESIÓN DE INGENIERO INDUSTRIAL.

Pocas han sido las profesiones que han visto ampliar su contenido tanto como la de **ingeniero**. En su afán de **dar respuesta a las necesidades humanas** de forma cada vez más satisfactoria, los hombres y mujeres dedicados a la ingeniería han extendido los límites de sus **conocimientos** hasta unas cotas que hace no muchos años serían impensables.

En el siglo XIX es cuando la técnica adopta el método de la ciencia y utiliza el lenguaje matemático para la descripción de sus esquemas. Aparecen así las **Ciencias de la Ingeniería**, que serán el soporte de todo el desarrollo técnico posterior. Así pues, la técnica moderna está fundamentada en las Ciencias de la Ingeniería y en los **conocimientos científico-naturales**.

Cada vez existe una **vinculación** más estrecha entre los diferentes ámbitos de la técnica. De cada **innovación** surge una especie de factor multiplicador para el desarrollo de toda la técnica en general, siendo este efecto tanto mayor cuanto más alto sea el nivel técnico.

En última instancia, toda acción tiene como objetivo fabricar máquinas, aparatos, en definitiva, estructuras materiales que satisfagan una finalidad determinada previamente. Pero en este objetivo de satisfacer necesidades existen unos límites que son impuestos por las **leyes naturales** y que nunca pueden ser superados. Precisamente el **conocimiento incompleto** de esas leyes es lo que hace necesario incorporar un **factor de seguridad** a todo proyecto técnico. Este es un modo con que el ingeniero tiene en cuenta la **limitación de sus conocimientos y el grado de fiabilidad de los métodos** que tiene a su disposición.

Pero, además, hay otro tipo de limitaciones, como consecuencia de **los recursos limitados** en materias primas, mano de obra, etc. Todo esto obliga a la **economía** de esos recursos y, en definitiva, a la **optimización**. No basta con que los resultados de los experimentos hayan sido satisfactorios; además, para que un proyecto técnico siga

adelante, tendrá que tener asegurada la **rentabilidad**. Finalmente, además de los mecanismos económicos, las posibilidades del actuar técnico están también limitadas por **restricciones políticas, sociales y jurídicas**.

De alguna manera, el **ingeniero** puede ser considerado como el enlace entre la comunidad científica y el mundo de los negocios, trasladando los resultados de los laboratorios a las operaciones de producción en la industria. El **campo de actuación** del **Ingeniero Industrial** es muy variado. Puede desarrollarse en las áreas de producción, organización, mantenimiento, etc. Igualmente, es labor del ingeniero la **investigación** y el desarrollo de las ciencias de la ingeniería, que posibilitan el avance de la técnica.

Para desarrollar todas estas actividades, el ingeniero necesita del uso de las Matemáticas, de la Economía, de las Ciencias de la Ingeniería y de las Ciencias Naturales. Entre éstas destaca la Termodinámica, por el amplio campo que abarca y por su proyección, que ya hemos comentado, en Ciencias de la Ingeniería tales como la Termotecnia, los Motores Térmicos, la Tecnología Química, etc.

Cualquiera que sea el lugar en el que un **Ingeniero Industrial** desarrolle su actividad, siempre se encontrará con instalaciones y equipos que para su conocimiento y la mejora de su funcionamiento se requiera la ayuda de la Termodinámica. Calefacción, calderas, refrigeración, columnas de destilación, evaporadores, toberas, válvulas, aislamientos, instalaciones de secado, reactores químicos, etc, necesitan de la **Termodinámica** para abordar su estudio.

El establecimiento de balances de energía, la determinación de variables exergéticas a partir del conocimiento de la presión y temperatura, la posibilidad de conocer el máximo trabajo que se puede obtener de un cierto sistema, o el mínimo trabajo que hay que suministrar para realizar un cierto proceso, la determinación de la composición de una fase conociendo la de otra que está en equilibrio con ella, etc, son ejemplos de problemas concretos, cuya solución requiere la aplicación de la Termodinámica.

De todo lo expuesto podemos concluir que la Termodinámica es una **herramienta** de gran valor en la ingeniería. De hecho, se ha diversificado tanto en las distintas aplicaciones tecnológicas, que estas distintas ramas de la Termodinámica aplicada son consideradas por algunos como Ciencias de la Ingeniería.

# *BIBLIOGRAFÍA*


1. Roller 0., The Early Development of the Concepts of Temperature and Heat, Harvard Univ. Press, 1.950.

2. Brown S.C., Count Rumford, physicist extraordinary, Doubleday, 1.962.

3. Tisza L., Generalized Thermodynamics, MIT. Press, 1.966.

4. Carnot S., Sur la Puissance Motrice du Feu, París, 1.824.

5. Holton G.y Roller D., Foundations of Modern Physical Science, Addison-Wesley, 1.958.

6. Landsberg P.T., Thermodynamics with Quantum Statistical Illustrations, Inter-science, 1.961.

7. Lewis G.N. y Randall M., Thermodynamics, 2ª edición, McGraw-Hill, 1.961.

8. Truesdell C., Termodinámica Racional, Reverté, 1.973.

9. Hatsopoulos G.N. y Keenan J.H., Principles of General Thermodynamics, R. Krieger Publ., 1.983.

# LECCIÓN II SISTEMAS TERMODINÁMICOS Y VARIABLES TERMODINÁMICAS

## II.1. DEFINICIÓN DE SISTEMA TERMODINÁMICO.

El ente de trabajo, el elemento objeto de estudio de la Termodinámicas es el sistema termodinámico. Se entiende por **sistema termodinámico** cualquier región del espacio físico que contiene en su interior un gran número de individualidades (átomos, moléculas, iones, fotones, etc) que está delimitado del exterior por una superficie cerrada. Esta superficie a la que denominamos **contorno**, puede ser real o imaginaria, puede estar en reposo o en movimiento y en general, puede cambiar de forma y de tamaño.

Vamos a señalar varios ejemplos de sistemas termodinámicos indicando claramente la superficie que lo limita en cada caso. El gas contenido en un recipiente puede ser un sistema termodinámico y en ese caso, la superficie que limita al sistema es la superficie interior del depósito, real y rígida. Si consideramos como sistema al gas y al depósito, entonces es su superficie exterior la que delimita al sistema. Si el gas se encontrase en el interior de un dispositivo cilindro-émbolo, la superficie límite del sistema cambiaría de forma y tamaño, al desplazarse el émbolo (ver Figura 2.1).

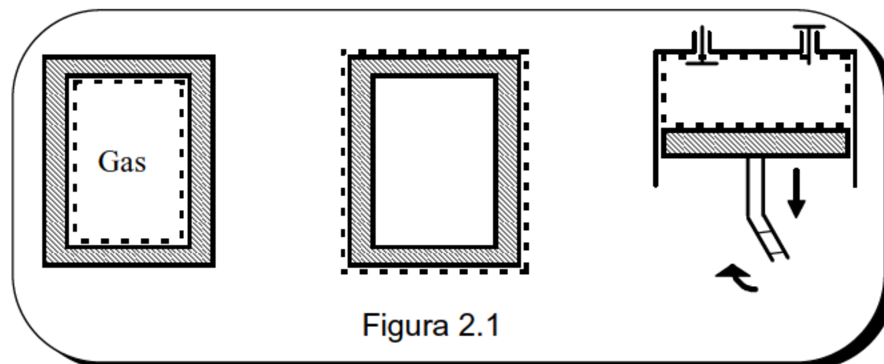



Figura 2.1

Supongamos ahora una tubería por el interior de la cual circula un fluido cualquiera, por ejemplo, un líquido. Podemos considerar que el sistema a estudiar es una determinada masa de ese fluido, que en un instante dado ocupa un cierto volumen. En el transcurso del tiempo, esa masa fluye a lo largo de la tubería, de manera que la superficie que limita al sistema, que es desde luego una superficie ficticia, se desplaza y en general se deforma y cambia de tamaño. A tal tipo de sistemas denominaremos **masa de control**.

Ahora bien, podemos adoptar un punto de vista totalmente diferente. En lugar de considerar esa masa de control, podemos definir como sistema termodinámico una

porción de la tubería, es decir, el sistema es ahora la masa de fluido que se encuentra en la zona de la tubería que se ha seleccionado, siendo esa masa distinta naturalmente de un instante a otro. La superficie que limite al sistema, al que denominaremos **volumen de control** es en parte real, la superficie interior de la tubería y en parte ficticia (ver Figura 2.2).

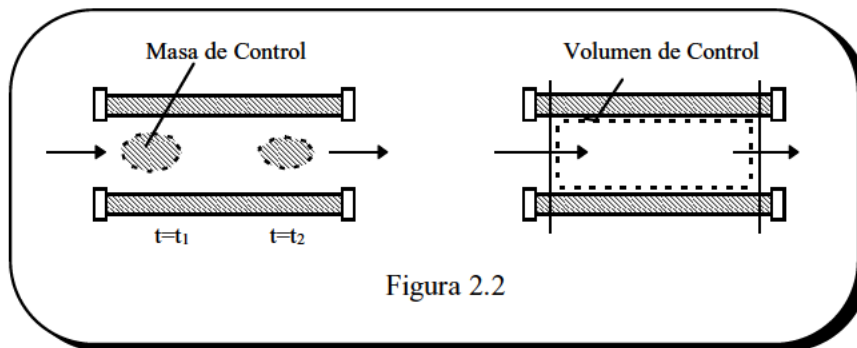



Figura 2.2

La región del espacio que se encuentra fuera de los límites del sistema, que es exterior a la superficie que lo limita, constituye lo que se denomina el **medio exterior o entorno**. No obstante, en el contexto usual, el término medio exterior o alrededores se restringe a la zona específica que interacciona de alguna manera con el sistema y por tanto, hace detectable su influencia sobre él.

Como ya se pondrá de manifiesto a lo largo de este curso, el **sistema termodinámico** es la base donde se va a aplicar el **análisis termodinámico**. Ante un problema dado, el primer paso a dar es definir claramente el sistema que se va a analizar. En general, la elección es arbitraria, de forma que serán el sentido común y la experiencia los que nos guíen en la elección del sistema más apropiado, es decir, aquél que permita resolver el problema de la forma más sencilla posible.

## II.2. CLASIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS TERMODINÁMICOS.

En **relación con la masa**, clasificamos a los sistemas termodinámicos en dos tipos distintos: **cerrados** y **abiertos**. Un sistema se dice que es **cerrado** si a través de la superficie que lo limita no puede haber flujo de masa, de manera que dejando aparte consideraciones de índole relativista, la masa del sistema permanece constante. El sistema puede naturalmente intercambiar energía con el medio exterior, y como ya estudiaremos a lo largo de este curso, ese intercambio de energía puede ser en forma de calor o de trabajo. La superficie que limita a un sistema cerrado, que no permite el flujo de masa a su través, se dice que es una superficie **impermeable**.

Por el contrario, un sistema se dice que es **abierto** si puede intercambiar materia con el medio exterior, es decir, si a través de la superficie que limita al sistema hay transporte de masa. Es obvio que un sistema abierto puede intercambiar también energía, la energía asociada a la masa, además de que puede haber también intercambio de energía en forma de calor y de trabajo.

La superficie que limita a un sistema abierto, que permite el transporte de masa a su través, se dice que es **permeable**. Una superficie permeable que sólo es tal para un determinado tipo de sustancias, pero es impermeable para otras, se dice que es **semipermeable**. Así, una lámina de Pd permite el paso a su través de moléculas de hidrógeno, pero no de otras de mayor masa molecular.

En la mayor parte de las **aplicaciones de la Termodinámica** de interés en la técnica, por ejemplo en el estudio de turbinas, compresores, intercambiadores de calor, etc, se adopta el punto de vista de **sistema abierto**, es decir, se define como sistema termodinámico un volumen de control y sobre él se aplica la Termodinámica, es decir, se realizan los balances de masa, energía, entropía, exergía, etc.

En **relación con la energía**, un sistema se dice que es **adiabático** cuando solamente puede intercambiar trabajo. Si el sistema intercambia calor, pudiendo o no intercambiar trabajo, el sistema se denomina **diatérmano.**

Aunque más adelante los definiremos con mayor precisión, consideremos en estos momentos los conceptos de trabajo y calor como primitivos, de acuerdo con las siguientes definiciones:

- ◊ "**Trabajo** es cualquier interacción energética entre el sistema y su entorno tal que el efecto resultante de ambos podría haberse llevado a cabo de forma que el único efecto externo a ambos hubiera sido el levantamiento de un peso".

- ◊ "**Calor** es cualquier interacción sistema-entorno que, en exclusión de trabajo, es producida por una desigualdad de temperatura". (El concepto de temperatura se desarrolla en la lección III).

Esta definición de calor corresponde a lo que podríamos denominar calor empírico, para distinguirlo del calor axiomático que será estudiado en una próxima lección.

Un sistema se dice que es **aislado** cuando no puede intercambiar con el medio exterior ni masa ni energía, de manera que no puede recibir ninguna influencia del exterior. Por consiguiente, la superficie que limita a un sistema aislado ha de ser impermeable y además, ha de ser tal que impida el paso de calor y trabajo a su través. Ya se comprende que, estrictamente, ningún sistema termodinámico puede estar aislado, puesto que, por mínima que sea, siempre habrá una interacción con el medio exterior.

Un sistema termodinámico puede ser una **sustancia pura**, es decir, una sustancia de estructura molecular única, que puede ser un elemento químico o un compuesto, o bien una **mezcla**, es decir, estar constituido por diversos elementos químicos y/o compuestos.

Por definición, un **constituyente** es una especie química única mientras que el número de **componentes** de un sistema es igual al de constituyentes menos el número de reacciones químicas independientes. Así, un sistema formado por C, CO, $CO_2$, $O_2$ y $N_2$ tiene cinco constituyentes (está formado por cinco especies químicas distintas), pero solamente tres componentes, puesto que existen dos reacciones químicas independientes:



$$C + 1/2\ O_2 \leftrightarrows CO \quad y \quad C + O_2 \leftrightarrows CO_2$$

El resto de las reacciones no son independientes ya que pueden ser obtenidas por combinación de las dos anteriores. A pesar de esta distinción entre componente y constituyente, hasta que no lleguemos al estudio de la Termodinámica de los sistemas que experimentan reacciones químicas utilizaremos indistintamente ambos términos.

Las variables específicas, a las que luego nos referiremos, permiten clasificar los sistemas termodinámicos en homogéneos y heterogéneos. Un sistema es **homogéneo** cuando su composición química y estructura física es uniforme, es decir, cuando las variables específicas tienen el mismo valor en todo el sistema. Un sistema homogéneo se dice que está constituido por una fase, es **unifásico**.

Si un sistema es **heterogéneo**, para describir su estado termodinámico siempre lo podremos considerar formado por un número mayor o menor de partes homogéneas. Cada uno de estos subsistemas homogéneos constituye una fase, de forma que un sistema heterogéneo es un sistema **multifásico**.

Nótese que la homogeneidad química no implica que el sistema esté constituido por una sustancia única, sino que puede estar formado por varios constituyentes. Por otra parte, un sistema formado por un solo constituyente puede presentarse en dos o en más fases distintas.

Para finalizar, es importante resaltar que **en esta asignatura vamos a referirnos a los denominados sistemas simples**. De acuerdo con la definición de sistema que veíamos en la pregunta anterior, la Termodinámica es una ciencia de gran generalidad, aplicable a cualquier sistema de propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas todo lo complejas que se quiera. No obstante, nuestro interés se centra en el estudio de las propiedades térmicas y es por ello conveniente simplificar las propiedades eléctricas y mecánicas de los sistemas que van a ser estudiados inicialmente.

Esto mismo es lo que se hace en Mecánica, donde se comienza estudiando sistemas sin cargas eléctricas, o en el estudio del Electromagnetismo, donde no se consideran las propiedades mecánicas de los materiales.

Así pues, en este curso nos vamos a referir a **sistemas simples**, que son sistemas homogéneos, isótropos, sin cargas y químicamente inertes, suficientemente grandes para que los efectos de superficie puedan ser despreciados y además, no sometidos a la acción de campos eléctricos, magnéticos o gravitatorios. Una vez que la teoría termodinámica ha sido desarrollada para los sistemas simples, es ya una cuestión sencilla extender el análisis a sistemas con una estructura eléctrica y mecánica complicadas, a los que denominaremos **sistemas generalizados**.

## II.3. ESTADO DE UN SISTEMA. ESTADO DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO.

Una vez seleccionado un sistema, habrá que describirlo adecuadamente y de forma precisa. Es éste un requisito esencial para el análisis de un problema en Física, pues permite realizar tal análisis utilizando la formulación matemática. En este sentido,

cuando hablamos del **estado** de un sistema nos referimos a las condiciones en que se encuentra en un instante dado, a su forma inequívoca de manifestarse.

Podemos intentar describir los sistemas aceptando el punto de vista de que la materia está formada por individualidades, átomos y moléculas, y la radiación por fotones. Para llevar a cabo esta descripción microscópica será necesario postular un modelo molecular apropiado para cada sustancia considerada. Es éste el punto de vista de la Termodinámica Estadística.

En contraposición a la descripción microscópica, la Termodinámica Clásica adopta el punto de vista **macroscópico**, es decir, describe el estado de un sistema especificando un reducido número de parámetros macroscópicos. Estos parámetros macroscópicos son en general medibles, no implican ninguna hipótesis sobre la estructura de la materia y, como ya estudiaremos más adelante, existen relaciones entre ellos, es decir no todos son independientes, de forma que basta un número muy reducido de ellos para especificar el estado.

La pregunta que inmediatamente surge es la siguiente: ¿todo estado de un sistema se puede describir mediante unos pocos parámetros macroscópicos?. Es decir, si bien la descripción microscópica tiene una validez general, siendo además el conocimiento más detallado que podamos tener del sistema ¿es posible siempre describir su estado mediante unos pocos parámetros macroscópicos?.

Obviamente, la repuesta parece no, ya que el comportamiento de algunos sistemas puede ser tan complicado que resulta difícil admitir que puedan ser descritos con unos pocos parámetros. Piénsese, por ejemplo, en un fluido en movimiento turbillonario, o en un sistema donde hay flujos de difusión y reacciones químicas. Resulta entonces que para que esta descripción macroscópica sea válida, el sistema ha de encontrarse en un estado de **equilibrio termodinámico**.

En estos momentos necesitamos un criterio operativo para saber si un sistema se encuentra o no en un **estado de equilibrio**. Desde luego, para el equilibrio es necesario que los parámetros macroscópicos que lo definen permanezcan inalterables en el transcurso del tiempo, es decir, que el sistema se encuentre en un **estado estacionario**. Es ésta una condición necesaria, pero no suficiente para el equilibrio, por lo que vamos a seguir analizando esta cuestión.

Un sistema se encontrará en el **equilibrio termodinámico** cuando no sea capaz de experimentar un cambio finito desde un estado a otro de forma espontánea, es decir, si no está sometido a ninguna interacción. Por consiguiente, el sistema de por sí no puede evolucionar, no puede cambiar de estado. En definitiva, un **sistema aislado** en estado **estacionario** está en **equilibrio termodinámico**.

Así pues, disponemos del criterio necesario para saber si un sistema está o no en equilibrio. Desde luego, ha de satisfacer la condición de encontrarse en un estado estacionario. Cumplida esta condición, si además lo aislamos y observamos que no se modifica su estado, podemos entonces concluir que se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico.

## II.4. TIPOS DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO.

El estudio de los diferentes tipos de equilibrio en Termodinámica se presenta muy frecuentemente comparándolos con los tipos de equilibrio mecánico que presenta una esfera que se encuentra sobre una superficie de diferente geometría (cóncava, plana, convexa y con doble curvatura según los casos). Sin embargo, esta similitud oscurece el **carácter dinámico** del equilibrio termodinámico.

En efecto, consideremos un sistema bifásico líquido-vapor. El equilibrio no significa que no haya evaporación ni condensación, sino que la velocidad de evaporación se equilibra con la de condensación; se trata pues de un equilibrio dinámico. Asimismo, cuando consideramos un sistema que experimenta una reacción química, el equilibrio se alcanza cuando la velocidad de formación de los productos se iguala a la de formación de las sustancias reaccionantes a partir de los productos.

Hechas estas consideraciones, vamos a referirnos en primer lugar al más importarte de los estado de equilibrio, **el estado estable**. Diremos que un sistema se encuentra en un **estado de equilibrio estable** cuando no puede experimentar un cambio finito de estado sin que exista una interacción entre el sistema y el medio exterior, tal que deje en éste una alteración finita. Como una consecuencia inmediata de esta definición se obtiene el corolario siguiente:

> ***Una vez que un sistema aislado alcanza un estado estable, mientras permanezca aislado no puede experimentar una modificación finita de dicho estado.***

La anterior definición de estado estable implica que las partes macroscópicas en que puede subdividirse el sistema han de estar necesariamente en equilibrio mutuo. En efecto, si esto no fuera así, al aislar el sistema su estado no permanecería inalterado, lo que contradice el corolario que nace directamente de la definición. Esto implica, por ejemplo, que cuando un fluido alcanza el estado estable, cualquier movimiento relativo entre partes adyacentes ha tenido que desaparecer, de forma que habrá una presión uniforme y una temperatura uniforme a lo largo del sistema.

Además, en el caso de un sistema químicamente reactivo que alcanza el estado estable, habrá también uniformidad de un tercer potencial, que como ya estudiaremos en su día, denominaremos potencial químico. La uniformidad de la presión, temperatura y potencial químico constituyen las condiciones del **equilibrio mecánico, térmico y químico**, necesarias para el **equilibrio termodinámico**.

Como ya hemos dicho anteriormente, el objetivo principal de la Termodinámica Clásica es el estudio de procesos entre estados de equilibrio estable. Efectivamente, dado que se refiere al aspecto macroscópico del comportamiento de los sistemas, su objetivo está limitado a los **estados estables**, ya que para poder describir el estado de un sistema que no estuviese en un estado estable, sería necesario conocer las condiciones precisas de cada uno de los elementos microscópicos de que consta.

**El estado estable es el verdadero estado de equilibrio**. No obstante, un sistema puede encontrarse en otros estados que también se consideran de equilibrio, aunque no sean el verdadero equilibrio termodinámico, y a los que se denominan **estados metaestables**. A diferencia de los que ocurre para el equilibrio estable, cuando un

sistema se encuentra en un estado metaestable, bastará una débil perturbación para que experimente un cambio de estado finito y alcance finalmente el estado estable correspondiente.

A modo de ejemplo, consideremos una mezcla de dos partes en volumen de $H_2$ y $O_2$ contenida en un recipiente a la presión y temperatura ambientales. Esta mezcla, aislada del medio exterior, permanecería prácticamente inalterada de forma indefinida. Sin embargo, bastaría la acción de una chispa eléctrica para generar la ignición y la transformación de prácticamente todo el $H_2$ y $O_2$ en vapor de agua, según la reacción.



$$H_2 + 1/2\ O_2 \rightleftarrows H_2O$$

Así, aunque aparentemente el sistema se encontraba en un estado de equilibrio estable, en realidad, debido al efecto de alguna **resistencia pasiva** interna se hallaba en un estado metaestable, de forma que ha bastado la acción catalítica de una diminuta chispa para que se produzca la transformación hasta el estado estable correspondiente.

Otro ejemplo de estados metaestables son los denominados estados de vapor sobresaturado. Si se expansiona muy rápidamente vapor, inicialmente en el punto de condensación (es decir, a la temperatura de saturación correspondiente a esa presión), puede que la condensación no se inicie inmediatamente después de que la presión comience a disminuir, como era de esperar. En efecto, puede ocurrir que la condensación no comience hasta no haberse alcanzado una presión inferior. Durante ese período, el vapor se encuentra en un estado metaestable, y esa metaestabilidad puede ser destruida, bien disminuyendo la presión, bien por la acción de núcleos de condensación (partículas cargadas, polvo, etc), que proporcionarían la acción catalítica requerida.

Son también estados metaestables los de líquido subenfriado. Así, refiriéndonos al agua, todos sabemos que a la presión de 1 atmósfera el agua se encuentra en fase sólida a temperaturas inferiores a 0°C. No obstante, se puede conseguir agua subenfriada, es decir, agua en estado líquido por debajo de 0°C. Pero bastará una ligera agitación del recipiente que la contiene, o alguna impureza, para que bruscamente pase a hielo, que es la fase estable en esas condiciones.

Finalmente, distinguiremos otros dos tipos de equilibrio termodinámico: el **equilibrio inestable**, que no tiene ningún interés práctico, ya que rara vez será observado, en tanto que en el **equilibrio neutro**, cuyo símil mecánico es una esfera sobre una superficie horizontal, el estado del sistema será alterado por cualquier perturbación, pero su energía potencial permanece constante.

## II.5. POSTULADO DEL EQUILIBRIO ESTABLE.

De acuerdo con lo dicho acerca del **equilibrio metaestable**, está claro que nunca podremos tener la seguridad absoluta de que un sistema se encuentra en un **estado estable**. En efecto, el sistema podría encontrarse en un estado metaestable, ya que si así fuera, tendríamos que esperar un tiempo imposible por ser demasiado dilatado, o bien, aplicar el estímulo catalítico apropiado para descubrir que no se encontraba en un estado estable. Puesto que nunca podremos estar seguros de haber realizado todas las acciones catalíticas apropiadas y dado que no es posible esperar un tiempo tan largo,

tampoco podemos estar plenamente seguros de que el sistema no se encuentre en un estado metaestable.

A pesar de estas incertidumbres, nuestro conocimiento **experimental** del mundo físico nos permite tener una gran confianza en la creencia de que los estados estables tienen una realidad, no son un producto de nuestra imaginación y que, por el contrario, los estados metaestables son relativamente raros. No obstante, en la ausencia de una certeza total tenemos que aceptar, como una especie de artículo de fe, que todo sistema aislado, sin interacción posible con el medio exterior, en el transcurso del tiempo alcanzará una situación de equilibrio estable. Así pues**, aceptamos la existencia de los estados estables como una ley de la naturaleza.**

La existencia de los estados de equilibrio estable resulta evidente si recordamos las implicaciones que impone la condición de tal equilibrio. Así, por ejemplo, si consideramos un sistema fluido cuyas diferentes partes macroscópicas tienen velocidades diferentes, estos movimientos relativos habrán cesado cuando se alcance el equilibrio estable.

Cuando hacemos tal afirmación, en realidad nos estamos basando en la hipótesis de que todos los procesos en la **naturaleza** (el concepto de proceso será descrito en esta lección) se realizan con fricción, es decir, son **procesos disipativos**. Así pues, si postulamos la existencia de equilibrio estable, estamos también postulando el carácter disipativo de los procesos naturales. Una forma alternativa de expresar esto mismo es decir que todos los procesos naturales son **irreversibles**. No obstante, el concepto de irreversibilidad, que tiene tanta importancia en el desarrollo de la Termodinámica, se expondrá con detalle en una lección posterior.

De lo dicho hasta este momento se concluye la **necesidad** de un Postulado que afirme la posibilidad de existencia de los estados estables. Además, hay otro aspecto que es necesario considerar. En efecto, cuando un sistema aislado evoluciona a partir de su estado inicial, es de esperar que en esas condiciones el sistema alcanzará uno y solo uno estado estable final, independientemente del número de veces que se repita la experiencia. Si esto no sucediera así, es decir, si el estado final de equilibrio estable fuera diferente de unas ocasiones a otras, nunca podríamos estar seguros de que los resultados de experimentos bien planeados y ejecutados fueran fiables, al no ser reproducibles.

Así, pues, admitimos como Postulado básico que todo sistema aislado alcanza espontáneamente el equilibrio, o dicho en forma más precisa:

> ***A partir de un cierto estado inicial, un sistema cuyas ligaduras no se modifican durante el proceso considerado, y que solamente puede experimentar procesos que no afectan para nada al medio exterior, alcanzará uno y solamente un estado estable final****.*

Cuando decimos "puede alcanzar" se quiere indicar que dado el tiempo suficiente, el sistema alcanzará finalmente el estado estable, a pesar de que ese tiempo puede ser muy largo, si no existiese la acción catalítica apropiada. Por definición, esta acción catalítica ha de ser tal que no afecte para nada al medio exterior.

Este Postulado lo aceptamos como una **ley natural**, de modo que en ningún momento nos cuestionaremos su validez. Por ello, si en algunas circunstancias nos encontramos con sistemas que aparentemente lo contradicen, las razones de ese fallo aparente pueden ser:

a) Aunque hemos creído que el sistema estaba aislado en realidad no era así, ya que estaba sometido a algún tipo de interacción del que no teníamos conocimiento.

b) No se ha esperado el tiempo suficiente para que el sistema aislado alcanzase el estado final de equilibrio estable.

c) En su evolución hacia ese estado de equilibrio final, el sistema ha alcanzado un equilibrio metaestable.

## II.6. VARIABLES TERMODINÁMICAS. TIPOS DE VARIABLES.

Hemos dicho anteriormente que para especificar el estado de equilibrio de un sistema termodinámico basta con conocer unos pocos parámetros macroscópicos. A estos parámetros macroscópicos, que en general pueden ser medidos y que son definidos sin recurrir a ningún modelo particular sobre la estructura de la materia, los denominaremos **variables termodinámicas**. Como estudiaremos a continuación, no es necesario conocer el valor de todas las variables para definir un estado de equilibrio, ya que entre ellas existen ciertas relaciones.

Estas **variables termodinámicas** tienen un valor fijo para cada estado de equilibrio, independientemente de cómo se alcance tal estado, es decir, independientemente de la historia del sistema. Así, pues, el cambio que ocurre en el valor de las variables termodinámicas cuando el sistema evoluciona de un estado de equilibrio a otro es siempre el mismo, sea cual sea el camino termodinámico particular que haya seguido en su evolución. Por tanto, **si entre dos estados de equilibrio existe una magnitud que toma siempre el mismo valor, esa magnitud es una variable termodinámica**.

Podemos clasificar las **variables termodinámicas** en dos grupos: **intensivas y extensivas**. Aunque más adelante nos referiremos a ambos tipos de variables utilizando la teoría de las **funciones homogéneas**, vamos ahora a establecer un criterio que permita distinguirlas claramente.

Consideremos un sistema en equilibrio al que suponemos dividido en dos subsistemas mediante una pared imaginaria. Algunas variables, tales como la presión, temperatura, etc, tienen el mismo valor en cada uno de los subsistemas que en el sistema considerado en su conjunto. Estas variables de estado, que no son proporcionales a la masa, es decir, que no tienden hacia cero para sistemas progresivamente más pequeños se denominan **variables intensivas**.

Por el contrario, otras variables tales como el volumen, la energía, la carga eléctrica, etc, son diferentes en cada subsistema y además su valor para el sistema total es la

suma de los valores en los subsistemas. Estas variables termodinámicas, que dependen de la masa y por lo tanto son aditivas, se denominan **variables extensivas**.

En una lección posterior del programa se comprueba que el cociente entre dos variables extensivas es una variable intensiva. Pues bien, la variable intensiva que resulta del cociente entre una variable extensiva y la masa del sistema, se denomina **variable específica**. En general, utilizaremos letras mayúsculas para las variables extensivas y minúsculas para las específicas correspondientes. Así V, v designarán el volumen y el volumen específico respectivamente; E, e la energía y energía específica, etc. Además, utilizaremos la misma nomenclatura para designar a las variables específicas referidas a la unidad de masa que para las variables molares, que evidentemente están relacionadas a través de la masa molecular.

Bajo otro punto de vista y para sistemas en movimiento, clasificamos las variables en: externas o mecánicas e internas o termostáticas. Las **variables externas** son las que definen el estado de movimiento del sistema como un todo y su posición respecto de un campo externo gravitatorio, eléctrico o magnético. Así, la velocidad de desplazamiento del centro de gravedad, la velocidad de rotación respecto a un eje que pase por su centro de gravedad, la altura a que se encuentra el centro de gravedad respecto a un nivel de referencia del campo gravitatorio, etc. Así pues, estas variables se miden respecto a estados de referencia externos al sistema.

Por el contrario, las **variables internas** son características de la materia del sistema, es decir, están asociadas a su estructura química. Así, son variables internas la presión, la temperatura, capacidad térmica, etc. Las variables internas se miden respecto a estados de referencia ligados al sistema.

## II.7. FUNCIONES DE ESTADO.

Para especificar el estado de equilibrio de un sistema es necesario conocer el valor de sus variables termodinámicas. Ahora bien, puesto que entre ellas existen relaciones, no es necesario conocer el valor de todas. Al número mínimo de variables de estado que define el equilibrio se denomina **grados de libertad del sistema**.

Supongamos que, un sistema dado, las n variables independientes que se han elegido para especificar el estado son $Y_1$, $Y_2$, ... $Y_n$. Cualquier otra variables, Z, depende de esas variables independientes, es decir, su valor queda determinado una vez conocido el valor de ellas, de modo que,

$$Z = Z(Y_i) \qquad (i = 1, ..., n)$$

A las relaciones funcionales de este tipo las denominaremos **funciones o ecuaciones de estado**. Presentan las propiedades matemáticas de una función de punto, esto es:

1. Su diferencial es exacta y cumple, por tanto, la condición de Schwartz

$$dZ = \sum M_i \bullet dY_i \qquad (i = 1, \ldots, n)$$

$$\left(\frac{\partial M_i}{\partial Y_j}\right)_{Y_K,K\neq j} = \left(\frac{\partial M_j}{\partial Y_i}\right)_{Y_K,K\neq i}$$

2. La variación de Z es independiente del camino, esto es

$$(\alpha)\int_1^2 dZ = (\beta)\int_1^2 dZ = ...$$

3. La integral a lo largo de una línea cerrada es nula

$$\oint dZ = 0$$

Aunque al estudiar las condiciones de equilibrio obtendremos las relaciones que conducen a establecer los grados de libertad, podemos ahora adelantar que, **para un sistema simple, dos variables intensivas especifican el estado de equilibrio.**

Puesto que todas las variables termodinámicas que describen el estado de un sistema son escalares, se puede considerar que a cada ecuación de estado corresponde un **campo escalar**, es decir, un campo en el que un valor particular de la cantidad escalar, la variable correspondiente, es asociado con un estado, esto es, con un punto en el espacio de n dimensiones definido por las n variables independientes. Así, a cada punto del espacio ($Y_1$, $Y_2$,..., $Y_n$) está asociado un valor Z de la cantidad escalar Z ($Y_1$,$Y_2$,...,$Y_n$).

Esta representación de la ecuación de estado en forma de campo tiene la ventaja de que requiere un espacio de *n* dimensiones, frente al de n+1 dimensiones que requeriría la representación de la función $\int(Z, Y_1, ..., Y_n) = 0$. Es por ello particularmente ventajoso para n=2, puesto que entonces puede representarse en un diagrama bidimensional, o incluso para n=3, pues en tal caso se utilizará una representación isométrica.

Es muy útil dibujar el lugar geométrico en el que la variable permanece constante. Aparecen así las **líneas**, **superficies** o **hipersuperficies de nivel**, según el número de variables independientes. Así, en el caso de dos variables independientes, $Y_1$, $Y_2$, se dibujarán las líneas Z ($Y_1$,$Y_2$)=cte., y para un sistema con tres variables independientes, $Y_1$,$Y_2$, $Y_3$, aparecen las superficies de nivel Z ($Y_1$,$Y_2$, $Y_3$)=cte., según se muestra en la figura 2.3.

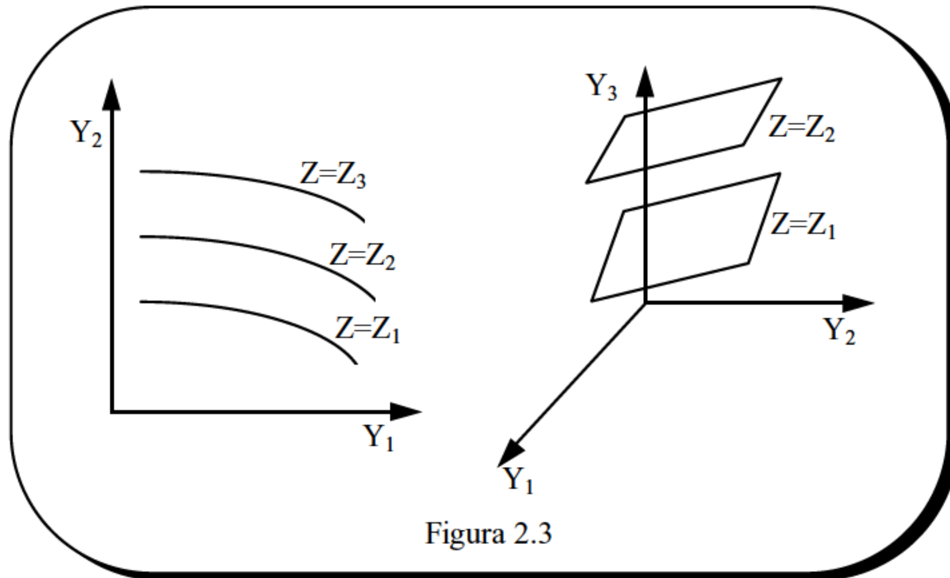


Figura 2.3

Por último, para completar estas consideraciones sobre las ecuaciones de estado, vamos a plantearnos el problema siguiente: nos vamos a referir a un sistema con dos variables independientes, por ejemplo $Y_1$,$Y_2$, aunque la generalización de estas ideas a sistemas con más de dos variables independientes es inmediata.

Supongamos que, bien por vía experimental ó a partir de la Mecánica Estadística, conocemos una ecuación de estado $Z_1$=$Z_1$ ($Y_1$, $Y_2$) de un cierto sistema y queremos saber si, siendo $Z_2$, $Z_3$, ... otras variables termodinámicas de ese sistema, podemos obtener las ecuaciones $Z_2$ ($Y_1$, $Y_2$), $Z_3$ ($Y_1$, $Y_2$),... a partir de la ecuación de estado conocida.

A este respecto, podemos distinguir dos situaciones diferentes. En un caso todas las variables $Z_2$, $Z_3$, ... dependen de $Z_1$ a través de relaciones obtenidas mediante diferenciación. Así pues, las funciones $Z_2$ ($Y_1$, $Y_2$), $Z_3$ ($Y_1$, $Y_2$),... pueden ser obtenidas a partir de $Z_1$ y la ecuación de estado $Z_1$ ($Y_1$, $Y_2$), se dice que es **una ecuación fundamental**. En caso contrario, las funciones $Z_2$ ($Y_1$, $Y_2$),... no pueden ser obtenidas a partir de las $Z_1$ ($Y_1$, $Y_2$), y por tanto esta ecuación de estado ya no será una ecuación fundamental.

## II.8. CONTORNOS Y ESTADOS PERMITIDOS.

Un sistema termodinámico puede encontrarse, en principio, en una multitud de diferentes estados de equilibrio termodinámico. Sin embargo, las condiciones particulares del **contorno** al que está sometido, es decir, lo que denominaremos sus **ligaduras**, hacen que solamente pueda alcanzar un cierto número de los estados que serían accesibles.

Puede ocurrir que el contorno presente una sola superficie envolvente, o bien varias en cuyo caso diremos que el sistema es compuesto, formado por una serie de sistemas simples yuxtapuestos.

Si el contorno es tal que el volumen del sistema puede variar diremos que es **deformable**, siendo **rígido** en caso contrario. Si permite el paso de calor a su través es **diatérmano** y si no lo permite **adiabático**. Si puede pasar masa de cualquier componente se denomina, como hemos visto, **permeable**; si sólo de alguno, **semipermeable**, y si impide el transporte de masa, **impermeable.**

Consideremos, a modo de ejemplo, un sistema bifásico líquido-vapor en el interior de un recipiente. Si el campo gravitatorio no estuviera presente, el líquido y el vapor estarían dispersos de manera uniforme en todo el volumen. Sin embargo su presencia hace que el líquido, de mayor densidad, ocupe la parte inferior y el vapor la superior. Así pues, la presencia de campos de fuerza externos, como el gravitatorio, el eléctrico o mágnetico, limitan el número de estados accesibles a un sistema, siendo, por tanto, ligaduras externas del sistema.

En definitiva, una **ligadura**, bien sea interna o externa, es una restricción que, de acuerdo con las leyes de la Mecánica, impide que un sistema pueda alcanzar ciertos estados que de otra manera serían alcanzables, de forma que impone en el sistema un parámetro físico de magnitud determinada.

Una vez establecido el concepto de ligadura, llamaremos **estados permitidos** a aquellos estados potencialmente accesibles al sistema, permaneciendo inalteradas sus ligaduras; por consiguiente, una vez definidas las ligaduras que actúan sobre el sistema se han definido igualmente sus estados permitidos.

## II.9. PROCESOS TERMODINÁMICOS.

Supongamos un sistema que, en un instante t, se encuentra en un cierto estado de equilibrio. Si se modifica alguna ligadura del sistema, o en general se permite que el medio exterior interaccione con el sistema intercambiando energía y/o masa, el sistema **evolucionará en el tiempo**, abandonando el estado de equilibrio inicial. La operación realizada se llama **proceso termodinámico**.

Así, pues, se dice que un sistema experimenta un **proceso termodinámico** cuando alguna de sus variables de estado varía con el tiempo, de manera que el sistema, que en el instante t se encontraba en un cierto estado de equilibrio, cambia a otro estado.

Los efectos que produce un proceso son:

1. Hay una **variación de estado** entre el estado inicial y final. Por definición, en la Termodinámica Clásica se considera que ambos son estados de equilibrio estable, mientras que los estados intermedios podrán o no ser de equilibrio.

2. El sistema pasa por una sucesión o línea de estados $R(x_i)$, a la que denominaremos **camino termodinámico**.

3. Se produce una **interacción sistema-entorno** y en definitiva, una modificación tanto del sistema como del entorno. Esa interacción se refleja mediante una serie de magnitudes físicas que dependen de la línea de

estados a que antes nos referíamos, es decir, son funciones de línea. Ejemplo de dichas funciones de línea son el calor y el trabajo.

Así pues, si llamamos $L_i$ a las funciones de línea del sistema $L_i^e$ a las del medio exterior, sus formas diferenciales serán $d'L_i$ y $d'L_i^e$. Se verificará que:

$$d'\,L_i = \sum M_i dy_i$$

Siendo

$$\frac{\partial M_i}{\partial y_j} \neq \frac{\partial M_j}{\partial y_i}$$

Además, $\oint d'\,L_i = L_i \neq 0$, es decir, se trata de diferenciales inexactas.

El conjunto de dichas funciones de línea determina biunívocamente el proceso. Sin embargo, el proceso sólo determina unívocamente la línea de estados y a su vez ésta determina unívocamente la variación de estado. Por tanto, a una variación de estado le puede corresponder distintas líneas de estado y así mismo, a una misma línea de estado le pueden corresponder distintos procesos.

Según acabamos de decir, para que exista un proceso no es preciso que se modifiquen todas las variables. Precisamente, si en un proceso se mantiene constante el valor de alguna variable, se acostumbra a denominar al proceso según el nombre de esa variable; así, se habla de procesos **isotermos** en los que la temperatura permanece constante, procesos **isóbaros** en los que es constante la presión, etc.

Como resumen final podemos decir que al considerar la evolución en el tiempo de un sistema, podemos estar interesados en conocer solamente los estados inicial y final, es decir, el cambio de estado del sistema, sin preocuparnos para nada de las vicisitudes y de los estados intermedios por los que evoluciona. Otro punto de vista más completo consiste en especificar los diferentes estados intermedios (siempre que sean de equilibrio) por los que sucesivamente va pasando el sistema desde el estado inicial hasta el final, es decir, definir el **camino termodinámico** por el que evoluciona.

Sin embargo, para conocer en detalle el **proceso** no basta con definir el **camino termodinámico**; es también necesario conocer la evolución del **medio exterior**, es decir, la forma en que ha quedado modificado el ambiente como consecuencia de su interacción con el sistema considerado.

## II.10. CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS.

Vamos a presentar una clasificación de los procesos termodinámicos, de gran interés para una mejor comprensión de este curso de Termodinámica Fundamental.

### II.10.1. PROCESOS DE RELAJACIÓN.

Supongamos un sistema aislado que se encuentra en un estado de equilibrio. En un cierto instante se modifica alguna de sus ligaduras, por ejemplo, desplazando la superficie que lo limita, haciendo permeable una pared impermeable, etc, y nuevamente se deja al sistema aislado. Según el **Postulado del Equilibrio Estable**, el sistema en el transcurso del tiempo alcanzará un equilibrio final, siendo único este estado de equilibrio.

Pues bien, el proceso que experimenta el sistema desde que es perturbado hasta que alcanza finalmente el estado estable se denomina **proceso de relajación**. El tiempo que tarda en realizarse un proceso de relajación es el **tiempo de relajación** correspondiente. Naturalmente que este tiempo de relajación depende del proceso, pudiendo variar entre $10^{-n}$ segundos a $l0^{n}$ años.

A modo de ejemplo supongamos un gas en un estado de equilibrio en el interior de un dispositivo cilindro-émbolo y aislado del exterior. En un cierto instante, modificamos una ligadura del sistema, desplazando el émbolo una cierta distancia, por ejemplo 1m y comprimiendo así el gas. Según la Dinámica de Gases, el tiempo de relajación es en este caso del orden del tiempo que tarda el sonido en desplazarse esa distancia, es decir, $\sim 10^{3}$ s.

Nos referimos ahora a otro ejemplo cuyo tiempo de relajación es de otro orden de magnitud. Supongamos una barra de hierro recubierta de una membrana impermeable y sumergida en la atmósfera. En un cierto momento quitamos esa membrana. El sistema {hierro + atmósfera} no está en equilibrio; se produce por tanto un proceso de relajación consistente en la oxidación del hierro y la consiguiente formación de sus óxidos. En este caso, el tiempo de relajación es del orden de años.

### II.10.2. PROCESOS CUASI-ESTÁTICOS Y NO-ESTÁTICOS.

Un proceso termodinámico se denomina **cuasiestático** si en la evolución del sistema desde el estado inicial al final, las variables termodinámicas del sistema que se modifican varían de forma infinitamente lenta, de manera que **las variables de estado están en todo momento definidas, es decir, se conoce la línea de estados del proceso**.

Estrictamente hablando, estos procesos son irreales ya que su realización requeriría un tiempo infinito. En efecto, consideremos un sistema que experimenta un proceso como consecuencia de una cierta interacción con el medio exterior. Para que las variables termodinámicas del sistema se modifiquen con una velocidad infinitesimal, es necesario que el desequilibrio existente entre el sistema y el medio exterior, en virtud del cual hay esa interacción y por tanto ese proceso, sea infinitesimal.

En caso contrario, es decir, cuando entre las acciones del medio exterior sobre el sistema y las reacciones de éste exista una diferencia finita, entonces el proceso se verificará a una velocidad finita. Así pues, el sistema abandonará su estado de equilibrio y por lo tanto, el proceso que experimente no será cuasiestático. Ningún proceso real será pues cuasiestático, ya que efectivamente los estados intermedios no serán de equilibrio. La línea de estados carece de sentido y el proceso no es representable en el espacio de estados termodinámicos, a excepción de sus extremos. A diferencia de los

cuasiestáticos, **un proceso real es una sucesión temporal de estados de equilibrio y de no equilibrio**.

### *II.10.2.1 ALGUNOS EJEMPLOS.*

Con el fin de poner claramente de manifiesto el significado de lo que hemos definido como proceso cuasiestático, consideramos algunos ejemplos. Supongamos en primer lugar un dispositivo cilindro-émbolo que contiene un gas en su interior. Para simplificar el razonamiento, supondremos que tanto el émbolo como las paredes del cilindro son adiabáticas.

Inicialmente, el gas se encuentra en un estado de equilibrio y el embolo está en reposo. Este equilibrio del émbolo implica que la resultante y el momento resultante de las fuerzas que sobre él actúan son nulos. Siendo A el área del émbolo, estas fuerzas son: la debida a la presión atmosférica, $P_a \cdot A$, el propio peso del émbolo, $m_e \cdot g$ y la resultante debida a la presión que ejerce el gas, $P_1 \cdot A$, (ver Figura 2.4), resultando la siguiente ecuación del balance de fuerzas

$$P_a.A + m_e.g = P_1.A$$

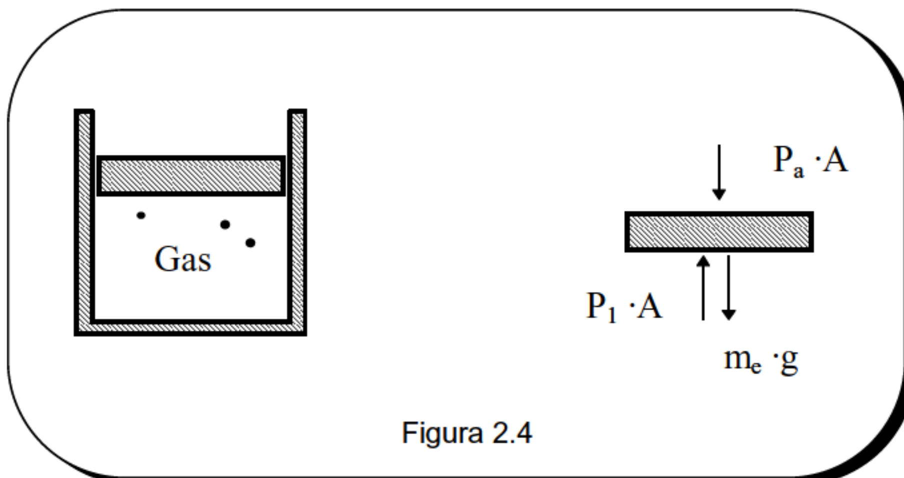



Figura 2.4

Analicemos qué ocurre si colocamos sobre el émbolo un cuerpo de masa m y no tenemos presente el rozamiento entre el émbolo y la superficie interna del cilindro. Se habrá roto el equilibrio mecánico existente y el émbolo se desplaza hacia abajo comprimiendo al gas, acelerándose y adquiriendo una energía cinética. Debido a ese desplazamiento brusco del émbolo, el gas deja de estar en equilibrio, originándose en su seno movimientos de torbellino de mayor o menor intensidad, creándose gradientes de presión, de temperatura, etc.

Conforme el émbolo va descendiendo, la fuerza que el gas ejerce contra él va aumentando, de forma que para una cierta posición se restablece el equilibrio de fuerzas. Pero en esa posición, el émbolo tiene una cierta energía cinética, de modo que continua descendiendo. Ahora bien, a partir de esa posición de equilibrio, la resultante de las fuerzas sobre el émbolo es hacia arriba, así que el émbolo va disminuyendo su velocidad hasta que finalmente se detiene.

Sin embargo, en esa posición el émbolo no está en equilibrio, ya que la fuerza que ejerce el gas es mayor que la debida a la suma de la presión atmosférica y el peso; en consecuencia, se inicia un movimiento ascendente, pasa por la posición correspondiente al equilibrio de fuerzas y a partir de ahí nuevamente el movimiento se decelera hasta detenerse. En esta nueva posición, tampoco hay equilibrio de fuerzas y nuevamente se inicia un movimiento descendente. En consecuencia, el émbolo experimentaría un movimiento vibratorio armónico alrededor de la posición correspondiente al equilibrio de fuerzas.

En la realidad ocurre que están presentes las fuerzas de rozamiento entre el émbolo y el cilindro. Estas fuerzas, cuyo sentido es siempre el opuesto al del movimiento, harán que el émbolo se detenga finalmente en una cierta posición.

Está claro que el proceso descrito no puede ser considerado como cuasiestático. En efecto, como consecuencia del descenso brusco del pistón se originan una serie de turbulencias en el seno del gas, creándose unos gradientes de presión, densidad, temperatura, etc, de forma que el gas no sigue una sucesión de estados de equilibrio.

Ahora bien, podemos imaginar que comprimimos el gas de otra manera, en una serie de infinitas etapas infinitesimales. Así, si sobre el émbolo colocásemos una masa infinitesimal, se crearía un desequilibrio de fuerzas infinitesimal que daría lugar a un desplazamiento del émbolo con una velocidad infinitesimal hasta alcanzarse un nuevo equilibrio. A continuación, añadiríamos otra masa infinitesimal y así, mediante infinitas etapas infinitesimales, podríamos llevar al gas a un estado final de equilibrio de presión $P_2$. El gas seguiría una sucesión de estados de equilibrio y el proceso habría sido cuasiestático.

Nos hemos referido a un proceso que se producía debido a un desequilibrio mecánico entre el sistema y el medio exterior. Vamos ahora a considerar un ejemplo en el que la interacción es de tipo térmico. Supongamos un sistema a la temperatura $\theta_1$ que queremos llevarlo a la temperatura $\theta_2$. Si para ello lo ponemos en contacto térmico con un deposito térmico[*] de temperatura $\theta_2$, el sistema alcanzará finalmente esa temperatura.

El proceso no habrá sido cuasiestático, ya que se habrán creado gradientes de temperatura dentro del sistema y en definitiva, éste no sigue una sucesión de estados de equilibrio.

Podríamos sin embargo suponer que ponemos al sistema en contacto térmico con un depósito térmico de temperatura $\theta_1 + d\theta$. Alcanzada esa temperatura, se le pondría en contacto con otro depósito de temperatura un infinitésimo mayor, $\theta_1 + 2d\theta$ y así sucesivamente. De esta forma en infinitas etapas y pasando siempre por una serie de estados de equilibrio, habríamos llevado el sistema de $\theta_1$ a $\theta_2$ por vía cuasiestática.

---

[*] ***El concepto de depósito térmico será establecido con todo rigor en una lección posterior. Por ahora, basta con saber que una de las condiciones que define un depósito térmico es que, cualquiera que sea el calor intercambiado, su temperatura permanece constante.***

Por último, vamos a considerar un ejemplo en el que tiene lugar una interacción másica. Supongamos dos disoluciones de diferente concentración $c_1$ y $c_2$, siendo por ejemplo $c_2 > c_1$ y que están separadas por una pared semipermeable, permeable solamente al disolvente. El disolvente de la disolución de concentración $c_1$ pasará a través de la membrana hasta que las concentraciones sean iguales. El proceso no es cuasiestático, ya que se crean gradientes de concentración y se realiza a velocidad finita. Para que ese transporte de masa se realizara de manera cuasiestática, sería necesario que la concentración $c_2$ fuera un infinitésimo mayor que la de $c_1$, de forma que entonces el transporte de masa se realizaría con una velocidad infinitesimal.

#### *II.10.2.2 PROCESOS CUASIESTÁTICOS Y TIEMPO DE RELAJACIÓN.*

De acuerdo con su definición y tal y como hemos visto en los ejemplos anteriores, estrictamente hablando los procesos cuasiestáticos son irreales. Ahora bien, desde un punto de vista físico, un proceso se puede considerar cuasiestático cuando la rapidez de cambio de las variables que determinan el estado del sistema es mucho menor que la velocidad media de variación de esas mismas variables en el proceso de relajación entre los mismos estados inicial y final.

Así, considerando un gas encerrado en un dispositivo cilindro-émbolo, decíamos que para un desplazamiento del émbolo de 1m, el tiempo de relajación correspondiente es del orden de $10^{-3}$ s. Pues bien, si nos referimos a un proceso en el que ese desplazamiento se realizase en el tiempo de por ejemplo 1s, ello significa que la velocidad de variación de las variables termodinámicas del gas es mucho menor en el proceso considerado que en el de relajación correspondiente. Dicho en otras palabras, el tiempo que dura el proceso es mucho mayor que el tiempo de relajación (1s frente a $10^{-3}$ s) y podemos, pues, considerar que el proceso es cuasiestático.

En el extremo opuesto a la situación anteriormente considerada, nos podemos encontrar con sistemas en los que la duración de un determinado estudio realizado sobre él, por ejemplo, la medida de su conductividad térmica, es mucho menor que el tiempo de relajación; por ejemplo, si se trata de una barra de hierro a la intemperie y por tanto, oxidándose. En ese caso, se puede considerar que mientras se realiza la observación sobre el sistema, éste se encuentra en estado de equilibrio.

Por el contrario, todos aquellos procesos en los que su tiempo de realización es del mismo orden que el tiempo de relajación, no podrán considerarse como cuasiestáticos. Por consiguiente, tales procesos no pueden ser objeto de estudio de la Termodinámica Clásica, que se refiere a los sistemas en estado de equilibrio, sino que forman parte de la denominada **Termodinámica de Procesos Irreversibles**.

No obstante, a pesar de la idealización que supone, el concepto de proceso cuasiestático es de un gran valor, pues numerosos procesos técnicos pueden ser modelados como tales. En efecto, la mayoría de los procesos de flujo tanto másico como térmico que aparecen en las aplicaciones técnicas se pueden considerar como cuasiestáticos. Además, los resultados que se obtienen del estudio de los mismos representan valores límites de los de la Termodinámica de Procesos Irreversibles.

Una vez estudiado el Segundo Principio, analizaremos con detalle el significado de la reversibilidad. Aunque en algunos textos de Termodinámica, el término proceso

cuasiestático se utiliza en un sentido restringido, de forma que se hace equivalente al de proceso reversible, en este curso y tal y como hemos visto lo utilizamos en un sentido más literal, significando casi estático, es decir, muy lento, o en el límite, infinitamente lento.

### II.10.3. PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES.

Sin duda alguna, uno de los conceptos más importantes que desarrolla la Termodinámica es el de **reversibilidad**.

Diremos que un proceso es reversible, cuando al invertir el sentido de realización del mismo, el sistema pasa por cada uno de los estados anteriores, regresando al estado inicial sin que se haya producido ninguna modificación en el medio exterior. En definitiva, un proceso para ser reversible ha de cumplir estas dos condiciones:

1. La línea de estados del proceso inverso ha de ser idéntica a la del proceso directo, esto es, el proceso es **reproducible**.

2. El sistema y el medio exterior vuelven ambos a su estado inicial, quedan restituidos; el proceso es por tanto **restitutorio**. Esta condición segunda es la más importante, de forma que hay autores que incluso consideran innecesaria la primera.

Así pues, para que un proceso sea reversible ha de ser posible restaurar las condiciones iniciales; pero esta exigencia es tremenda, ya que se requiere que tanto el sistema como el medio exterior puedan volver a su estado inicial, de manera que no quede ninguna huella, ninguna historia de que ese proceso había sido realizado. En definitiva, el proceso inverso considerado ha de ser, por así decirlo, su **imagen especular.**

Por tanto, si $L_i$ y $L_i^e$ son las funciones de línea del sistema y del entorno, debe haber por lo menos un proceso de retorno al estado inicial, de forma que se verifique:

$$\int d' L_i = 0$$

$$\int d' L_i^e = 0$$

Conforme vayamos avanzando en el estudio de la Termodinámica, veremos que estas condiciones generales se reducen a una sola condición $L_i$, eligiéndose por razones prácticas el calor Q, de forma que

$$\int_R d'Q = 0$$

$$\int_R d'Q^e = 0$$

Así pues, para que un sistema esté en equilibrio termodinámico, no basta con que esté en reposo, sino que además todas las acciones han de ser restitutorias. De esta manera, una forma alternativa de definir el **proceso reversible** es decir que es el formado por una **línea de estados de equilibrio termodinámico**.

Si el proceso es no restitutorio, es decir, si no se puede volver el sistema y el medio exterior a las condiciones iniciales, el proceso es entonces irreversible. Evidentemente, ningún proceso no-estático puede ser reproducible, ya que se desconoce la línea de estados y por tanto será irreversible.

Esta exclusión implica que **los procesos reversibles son necesariamente cuasiestáticos, pero no a la inversa**, ya que hay procesos cuasiestáticos que no son reproducibles y por tanto serán **irreversibles**. Causas típicas de irreversibilidad son los fenómenos de disipación (rozamientos, fricción por velocidad, etc), los procesos de mezcla, las reacciones químicas y los fenómenos de histéresis.

### II.10.4. PROCESOS INFINITESIMALES.

Un proceso se dice que es infinitesimal si en virtud del mismo las variables de estado que se modifican lo hacen según una variación infinitesimal; así, la presión varía de P a P + dP, el volumen de V a V + dV, etc.

Por definición, **todo proceso infinitesimal es cuasiestático**. Por otra parte, todo proceso cuasiestático finito se puede considerar como una sucesión de procesos infinitesimales, de forma que la variación de las variables en el proceso se puede obtener por integración.

### II.10.5. PROCESOS CÍCLICOS.

Un sistema experimenta un **proceso cíclico** cuando después de pasar por una serie de estados intermedios, el estado final coincide con el inicial. Por consiguiente, después de realizarse un proceso cíclico no ha habido modificación de las variables termodinámicas del sistema. Naturalmente, **los procesos cíclicos podrán o no ser cuasiestáticos**.

Este tipo de procesos tiene un **gran interés** en la Termodinámica Técnica, ya que numerosas instalaciones, como las centrales termoeléctricas, turbinas de gas, máquinas frigoríficas, etc, están basadas en el proceso cíclico que experimenta el denominado agente de transformación.

## *BIBLIOGRAFÍA*

1. Baehr H. D., Tratado moderno de Termodinámica, Montesó Ed., 1965.

2. Saad M.A., Termodinámica. Teoría y aplicaciones técnicas, Urmo, 1971.

3. Wark K., Termodinámica, McGraw-Hill, 1984.

4. Kestin J., A Course in Thermodynamics, McGraw-Hill, 1978.

5. Münster A., Classical Thermodynamics, Wiley-Interscience, 1970.

6. Hatsopoulos G.N. y Keenan J.H., Principles of General Thermodynamics, Robert E. Krieger Publ., 1981.

7. Haywood R.W., Equilibrium Thermodynamics for Engineers and Scientists, J. Wiley, 1980.

8. Pippard A.B., The elements of Classical Thermodynamics, Cambridge Univ. Press, 1974.

9. Hatsopoulos G.N. y Keenan J.M., Principles of General Thermodynamics, Robert E. Krieger Publ., 1981.

10. Haywood R.W., Equilibrium Thermodynamics for Engineers and Scientists, J, Wiley, 1980.

11. Callen H.B., Thermodynamics, J. Wiley, 1960.

12. Tejerina F., Termodinámica, Tomo I, Paraninfo, 1976.

13. Bazarov I.P., Thermodynamics, Pergamon, 1964.

14. James A.M., A Dictionary of Thermodynamics, Macmillan, 1976.

# LECCIÓN III PRINCIPIO CERO Y TEMPERATURA

Consideremos dos sistemas I y II consistentes en dos depósitos de paredes rígidas y adiabáticas conteniendo en su interior sendos fluidos, ver figura 3.1. Si retiramos el aislamiento en una porción de las superficies y ponemos en contacto los dos depósitos mediante una barra metálica, recubierta a su vez por una superficie adiabática, observamos que en un caso general los sistemas evolucionan en el tiempo, hasta que finalmente los depósitos y la barra alcanzan un estado final de **equilibrio estable**.

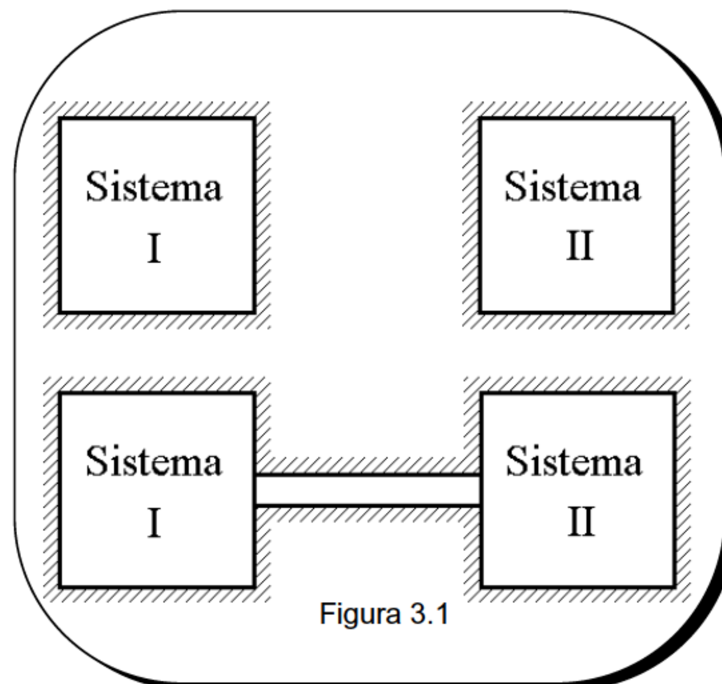


Figura 3.1

Durante el proceso, tanto las ligaduras de tipo mecánico del sistema I como las del II permanecen inalteradas, de forma que tal como estudiaremos, la interacción que ha tenido lugar no ha supuesto un intercambio de trabajo; se trata de una **interacción calorífica pura**.

## III.1 EQUILIBRIO TÉRMICO ENTRE SISTEMAS.

Como decíamos en la lección anterior, una pared es **adiabática** si sólo permite a su través interacciones de tipo mecánico. Las paredes no adiabáticas se denominan **diatérmanas**.

Pues bien, si $(X_I, Y_I)$ e $(X_{II}, Y_{II})$ son las variables independientes de los sistemas I y II respectivamente, en la interacción calorífica que consideramos ambos sistemas experimentan un cambio de estado, por lo que sus variables independientes se

modifican. Después de un cierto tiempo alcanzan unos nuevos valores estacionarios, diciéndose entonces que los sistemas están en **equilibrio térmico**.

Cualquier cambio de estado que se produzca en un sistema originará, en general, un cambio de estado en el otro. Si una vez que se ha alcanzado el equilibrio térmico el estado de un sistema permanece constante, el del otro sistema sólo puede variar dentro de ciertos límites, esto es, sus variables independientes solo pueden variar de forma restringida, satisfaciendo en todo momento una cierta ecuación de restricción. Así, para el sistema II, esa ecuación de restricción será:

$$f\,(X_{II},\, Y_{II}) = 0 \qquad (3.1)$$

Una ecuación similar deberá satisfacer el sistema I, si el estado del sistema II no se modifica. Podemos, pues, hacer la afirmación de que, para dos sistemas que interaccionan a través de una pared diatérmana, existe una ecuación entre sus variables independientes. En efecto, cuando el estado del sistema I cambia, se modifica también la ecuación (3.1), lo que nos permite escribir:

$$F\,(X_{I},\, Y_{I},\, X_{II},\, Y_{II}) = 0 \qquad (3.2)$$

que es la **ecuación del equilibrio térmico** entre los sistemas I y II. Si la pared diatérmana fuera reemplazada por una adiabática, esta ecuación de restricción ya no existiría.

En definitiva**, cuando dos sistemas están acoplados a través de una pared diatérmana, una vez alcanzado el equilibrio tienen alguna propiedad en común**. Como veremos a continuación**, a esta propiedad en común la vamos a llamar temperatura**.

## III.2 EL PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINÁMICA.

Supongamos tres sistemas cerrados I, II y III que se encuentran en el interior de una pared rígida y adiabática. Los sistemas I y II están separados entre sí por una pared adiabática, mientras que están separados del III a través de una pared diatérmana, que permite por tanto la interacción térmica, ver figura 3.2 a. Podemos, pues decir que el sistema I está en equilibrio térmico con el III e igualmente el II con el III.

Nuestra impresión, basada en la experiencia de cada día, es la de que los sistemas I y II, a pesar de que están separados por una pared adiabática, están en equilibrio térmico entre sí. En efecto, si reemplazamos la pared que antes era adiabática por una diatérmana y sustituimos la pared diatérmana que separaba a los sistemas I y II de III por una adiabática, ver figura 3.2 b, es un hecho experimental que a pesar de ese cambio, no se produce ninguna modificación en el estado de los sistemas I y II.

Podemos generalizar este hecho diciendo:

***Dos sistemas que se encuentran en equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí.***

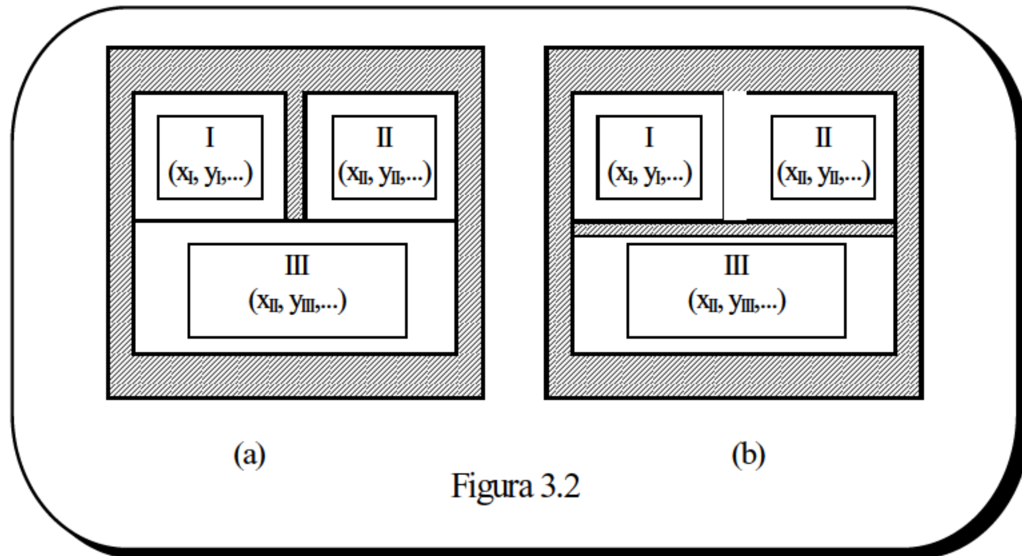


Figura 3.2

Esta **propiedad transitiva del equilibrio térmico** se conoce como el **Principio Cero** de la Termodinámica y fue formulado por **Fowler** en 1931. Puesto que los denominados Primer y Segundo Principios fueron establecidos mucho antes y en el desarrollo convencional de la Termodinámica debe aparecer antes que ellos, es por lo que se le denomina el **Principio Cero**.

Como consecuencia del Principio Cero, la existencia del equilibrio térmico entre dos sistemas puede verificarse a través de un sistema intermediario, al que denominaremos termómetro, sin necesidad de que exista contacto entre ellos a través de una superficie diatérmana.

A primera vista, el Principio Cero puede parecer algo trivial. Sin embargo, esto es consecuencia de que expresa un hecho experimental con el que estamos muy familiarizados. Ahora bien, en general no puede afirmarse que dos sistemas que se comportan de una cierta manera respecto a un tercero, se comporten de esa misma manera entre sí. Por ejemplo, dos sustancias que son inertes respecto a una tercera no tienen porqué ser inertes entre sí. Así, una mezcla de $H_2$ y $O_2$ explota violentamente cuando se alcanza el punto de ignición y sin embargo, la mezcla de cualquiera de ambos con el Ar es inerte.

## III.3 CONCEPTO DE TEMPERATURA.

Basándonos en la condición del equilibrio térmico y en el Principio Cero anteriormente enunciado, vamos a comprobar **que para todo sistema existe una cierta función de las variables independientes, tal que toma el mismo valor para todos los sistemas que se encuentran en equilibrio térmico entre sí**. Precisamente a esta función es a la que denominamos **temperatura**.

Consideremos nuevamente los tres sistemas del apartado anterior. Si entre los sistemas I y II existiera equilibrio térmico, veíamos que se ha de satisfacer una relación del tipo:

$$F_{I\text{-}II}\,( X_I, Y_I, X_{II}, Y_{II}) = 0$$

Si además, existiera equilibrio térmico entre I y III, se habría de satisfacer la ecuación:

$$F_{I\text{-}III}\ ( X_I, Y_I, X_{III}, Y_{III}) = 0$$

Si despejamos, por ejemplo, la variable $X_I$ de ambas ecuaciones e igualamos las expresiones que resultan, se obtiene la igualdad:

$$f_{I\text{-}II}\ ( Y_I, X_{II}, Y_{II}) = f_{I\text{-}III}\ ( Y_I, X_{III}, Y_{III}) \qquad (3.3)$$

Ahora bien, según el Principio Cero anteriormente expuesto, también el sistema II ha de estar en equilibrio térmico con el III, por lo que se ha de satisfacer una relación del tipo

$$F_{II\text{-}III}\ ( X_{II}, Y_{II}, X_{III}, Y_{III}) = 0 \qquad (3.4)$$

Desde el punto de vista físico, esta ecuación representa el equilibrio térmico entre los sistemas II y III y por lo tanto, ha de poder deducirse de la ecuación (3.3), que nace del equilibrio térmico entre los sistemas I,II y I,III. Ahora bien, mientras que en (3.3) aparece la variable $Y_I$ , en (3.4) esta variable no está presente. La consideración anterior, consecuencia del Principio Cero, nos indica que la dependencia de las funciones $f_{I\text{-}II}$ y $f_{I\text{-}III}$ respecto de la variable $Y_I$ ha de ser tal que, al igualar ambas funciones, esa dependencia desaparezca.

Para que esto ocurra así, la forma más general de esas funciones f ha de ser del tipo siguiente:

$$f_{I\text{-}II} = \varnothing\ (Y_I) \quad \cdot \quad \beta\ (X_{II}, Y_{II}) \quad + \quad \eta\ (Y_I)$$

$$f_{I\text{-}III} = \varnothing\ (Y_I) \quad \cdot \quad \gamma\ (X_{III}, Y_{III}) \quad + \quad \eta\ (Y_I)$$

donde $\phi$, $\beta$, $\gamma$, $\eta$ son funciones arbitrarias.

Resulta entonces que la ecuación (3.3) se reduce a:

$$\beta\ (X_{II}, Y_{II}) = \gamma\ (X_{III}, Y_{III})$$

Si volvemos a repetir todo este tipo de consideraciones, pero ahora suponiendo el equilibrio térmico inicial entre los sistemas III-I y III-II, hubiéramos llegado finalmente a una ecuación del tipo

$$\alpha\ (X_I, Y_I) = \beta\ (X_{II}, Y_{II})$$

análoga a la anterior, pero ahora referido a los sistemas I y II, y en la que $\alpha$ es otra función arbitraria.

Uniendo ambas igualdades, podemos finalmente escribir:

$$\alpha\,(X_I, Y_I) = \beta\,(X_{II}, Y_{II}) = \gamma\,(X_{III}, Y_{III}) \qquad (3.5)$$

El contenido físico de esta igualdad es muy importante, ya que nos está indicando que **para cualquier sistema, existe una cierta función de sus variables independientes, tal que toma el mismo valor para todos los sistemas que se encuentren en equilibrio térmico**. Precisamente a esta función la denominamos **temperatura**.

Supongamos que considerásemos los diferentes estados del sistema I tales que la función $\alpha$ tome el valor $\alpha_1$ , ver figura 3.3. Todos los posibles estados para los sistemas II y III que están en equilibrio térmico con esos estados de I se encuentran sobre las curvas de ecuaciones,

$$\beta\,(X_{II}, Y_{II}) = \alpha_1 \quad ; \quad \gamma\,(X_{III}, Y_{III}) = \alpha_1$$

tal como se muestra en la figura 3.3. En el caso de tres variables independientes, esos estados se representarían mediante una superficie en el espacio y si el número de variables fuera mayor, sería una hipersuperficie en un hiperespacio.

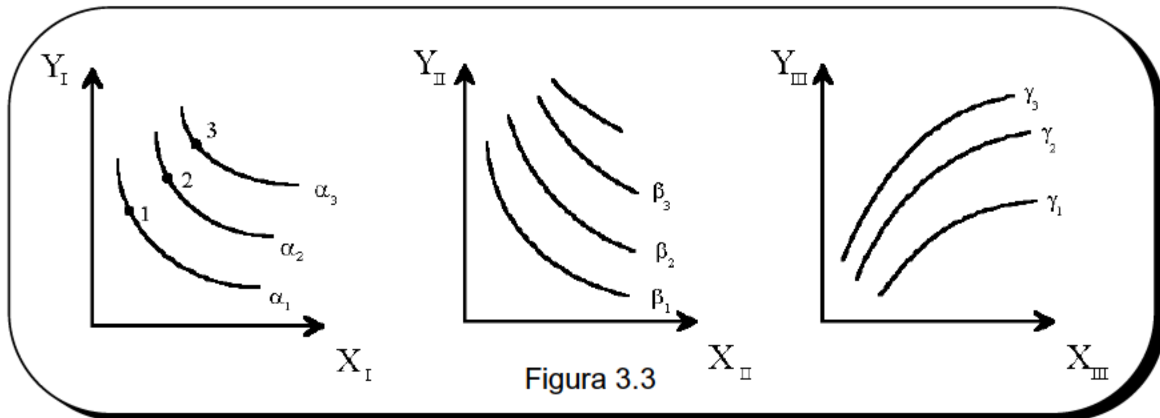


Figura 3.3

Si modificamos el valor de $\alpha_1$, a $\alpha_2$ encontramos que el conjunto de estados de los sistemas II y III en equilibrio térmico serán evidentemente otros y se encontrarán sobre las curvas de ecuaciones:

$$\beta\,(X_{II}, Y_{II}) = \alpha_2 \qquad ; \qquad \gamma\,(X_{III}, Y_{III}) = \alpha_2$$

A estos conjuntos de curvas ($\alpha_1$, $\beta_1$, $\gamma_1$), ($\alpha_2$, $\beta_2$, $\gamma_2$),... los denominaremos **isotermas correspondientes**. La experiencia indica que, a diferencia de lo que se muestra en la figura 3.3, sus pendientes no tiene porqué variar de forma continua.

Puesto que los sistemas considerados son arbitrarios, está claro que para cualquier sistema se puede trazar su red de isotermas. Asimismo, adoptando un convenio previo, podemos adscribir unos valores numéricos a las isotermas correspondientes, de

manera que esos números representarán el valor de la **temperatura**, común para todos los sistemas en equilibrio térmico.

## III.4 TERMÓMETROS Y ESCALAS DE TEMPERATURA EMPÍRICA.

El proceso de asignar valores numéricos a las isotermas correspondientes de todos los sistemas es totalmente arbitrario y por ello responde a convenios previamente adoptados. Se trata de establecer una escala en la cual se puedan ordenar las diferentes temperaturas de un sistema en una secuencia continua. Es por tanto necesario elegir una unidad fundamental y un origen (el "cero"). Lo mismo que ha ocurrido con otras magnitudes, se utilizan todavía diferentes escalas de temperatura y ello es origen de posibles confusiones.

Para establecer la escala de temperatura, habrá que elegir en primer lugar un sistema de referencia, esto es, un **termómetro**. En principio, no existen restricciones sobre el tipo de sistemas que puedan elegirse como termómetros, aunque hay algunos que son más simples y convenientes que otros.

Básicamente hay cuatro tipos de sistemas utilizados como termómetros. Todos ellos presentan la característica común de que su estado de equilibrio se especifica con dos variables independientes.

El tipo de termómetro más utilizado es de **líquido en vidrio**, consistente en un tubo capilar que termina en un extremo por un bulbo y cerrado por el otro. El bulbo contiene un líquido, tal como mercurio o alcohol y el espacio por encima de él es ocupado por el vapor, a una presión muy baja pero variable, o bien por una mezcla del vapor con un gas inerte. El estado del termómetro se fija mediante la presión P y la longitud de líquido en la columna termométrica L, ver figura 3.4.

Un segundo tipo son los termómetros de **resistencia**, consistentes en un hilo metálico, generalmente de platino o níquel, cuyo estado se determina mediante la resistencia eléctrica R y la tensión J aplicada a sus extremos. Un tercer tipo son los **termopares**, consistentes en un par de hilos de metales distintos, por ejemplo, platino y una aleación de platino y rodio, o bien cobre y constantan, soldados por sus extremos y cerrando un circuito eléctrico. Una soldadura se mantiene a temperatura constante y el estado del termopar se fija mediante la f.e.m. $\varepsilon$ generada y la tensión J en los hilos. Finalmente, se encuentran los **termómetros de gas**, a los que nos referiremos en la próxima sección y cuyo estado se fija mediante la presión P y el volumen V ocupado por el gas.

Es necesario tener presente que, si se tienen en cuenta los detalles individuales, estos cuatro tipos de termómetros representan en realidad una gran variedad de sistemas. Está claro que la especificación del termómetro estándar utilizado para la definición de la escala de temperaturas, debe incluir una descripción exacta de los detalles más pequeños.

Una vez elegido un termómetro, debemos establecer una norma para asignar números a las isotermas correspondientes de todos los sistemas. La manera más sencilla de hacer esto será manteniendo una propiedad del termómetro constante y relacionar la temperatura con la otra propiedad, a la que denominaremos **variable termométrica**.

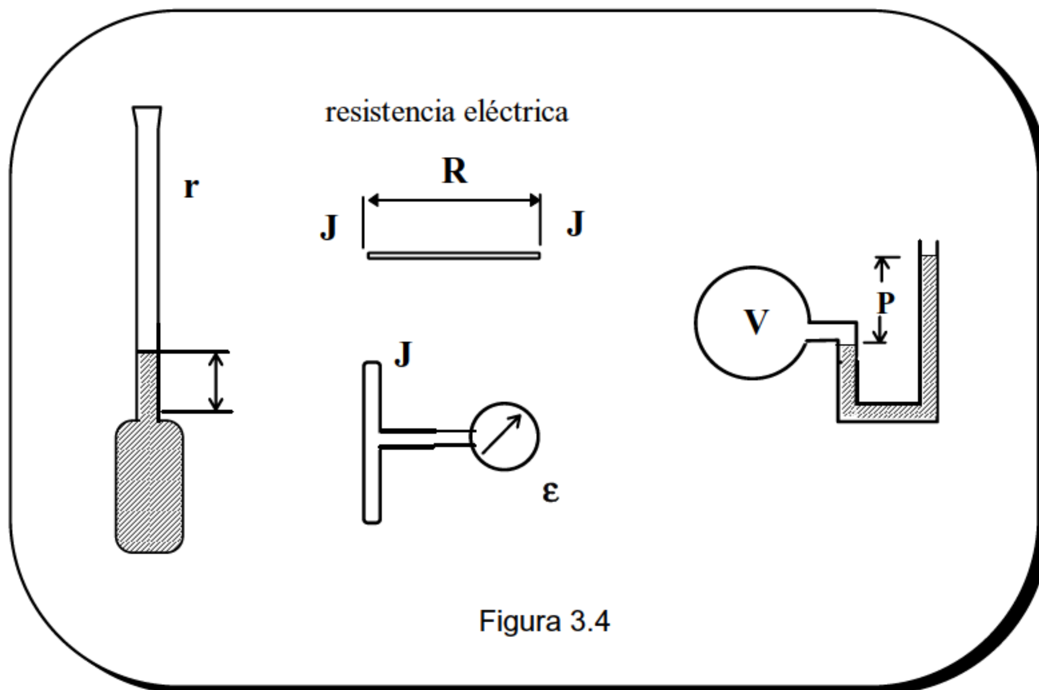



Figura 3.4

En la figura 3.5 se representan las isotermas de un termómetro cuyo estado se especifica mediante las variables X , Y. Según lo que acabamos de exponer, fijamos el valor de una variable, por ejemplo para $Y = Y_1$ y se miden los valores que toma la variable X, $X_1$, $X_2$,.... para las distintas isotermas.

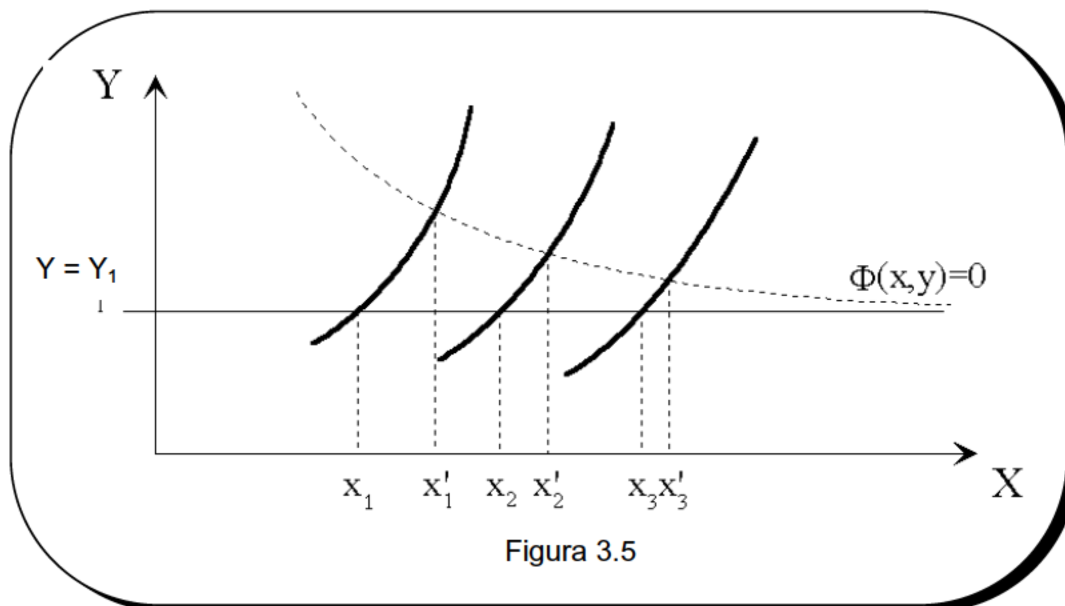



Figura 3.5

En lugar de fijar un valor particular de una de las variables se puede también establecer una función arbitraria $\phi$ (X,Y) = 0 ( que se representa en la figura mediante la línea discontinua)y medir los valores de la variable X, a saber, $X'_1$, $X'_2$,...

Si nos referimos a los cuatro tipos de termómetros anteriormente considerados, tanto en los termopares como en los termómetros de resistencia se mantiene la tensión constante. En un termómetro de gas se puede mantener constante, bien la presión bien el volumen y se mide la temperatura en función de la variación de la otra variable. En el caso de un termómetro de líquido, la presión variará según asciende el líquido por el capilar, de forma que entre P y L existe una relación $\phi$ (p,L) = 0, siendo la longitud L la variable o propiedad termométrica.

### III.4.1 LA FUNCIÓN TERMOMÉTRICA.

Finalmente, para asignar un valor numérico a la temperatura, es decir, para construir una **escala de temperatura empírica**, es necesario establecer una relación funcional entre la variable termométrica, X y la temperatura t, es decir:

$$t = t\,(X) \qquad (3.6)$$

Esta función ha de cumplir las siguientes condiciones:

1. Ha de **ser continua**, sin presentar discontinuidades ni puntos angulosos.

2. **Biunívoca**, de forma que a cada valor de X corresponde uno sólo de t y viceversa.

3. **Monótona**, para que sean del mismo signo el crecimiento de t y de X (generalmente monótona de derivada positiva).

Una vez satisfechas estas condiciones, la elección del tipo de función, conocida como **función termométrica**, es totalmente arbitraria.

La función termométrica más simple es la proporcionalidad directa

$$t = A \cdot X \qquad (3\ 7)$$

La siguiente en grado de complejidad sería la relación lineal

$$t = B \cdot X + C \qquad (3.8)$$

o la relación logarítmica

$$t = D \cdot \log X + E \qquad (3\ 9)$$

etc. En todas las funciones termométricas aparece un cierto número de constantes, A, B, C,......, y es necesario determinarlas de acuerdo con ciertas reglas. En principio, se podría asignar un valor numérico arbitrario a esas constantes pero, si así se hiciera la escala de temperatura resultante dependería en gran medida de los detalles de diseño del termómetro elegido.

En consecuencia, sería extraordinariamente difícil el comparar las medidas efectuadas por diferentes observadores y sin embargo, es necesario establecer métodos para facilitar esas comparaciones.

Para ello, se eligen unos sistemas patrón en estados de equilibrio fácilmente reproducibles. Así, todas las sustancias funden o solidifican a una temperatura fija si la presión es mantenida constante. Igualmente, la vaporización se efectúa a una temperatura determinada, fijado el valor de la presión. Estos sistemas se denominan en termometría **puntos fijos**.

Si a las temperaturas de estos puntos fijos se les asigna unos ciertos valores fijos, todas las escalas de temperatura que construyamos coincidirán en esos puntos y la comparación entre ellas se habrá facilitado en gran manera. En consecuencia, en lugar de asignar unos valores arbitrarios a las constantes de las ecuaciones (3.7), (3.8) ó (3.9), se eligen tantos puntos fijos como constantes haya en la ecuación termométrica y se asigna unos valores convencionales a sus temperaturas.

Así, para la ecuación (3.7) elegiremos un punto fijo al que asignaremos un valor de la temperatura $t_f$. Leyendo el valor de la variable termométrica en dicho punto, $X_f$, habremos definido la constante A, ya que $A = t_f / X_f$ y por tanto la ecuación termométrica será:

$$t = \frac{t_f}{X_f} X \qquad (3.10)$$

Si se elige la función termométrica (3.8), será necesario seleccionar dos puntos fijos. Si asignamos los valores $t_1$ y $t_2$ a sus temperaturas, siendo $X_1$ y $X_2$ las variables termométricas para dichos puntos respectivamente, la ecuación termométrica resultante es:

$$t = \frac{t_2 - t_1}{X_2 - X_1} X + \frac{X_2 t_1 - X_1 t_2}{X_2 - X_1} \qquad (3.11)$$

Una escala de temperaturas establecida de esta manera, esto es, ligada a una determinada variable termométrica de un determinado termómetro y según una función termométrica totalmente arbitraria, es una **escala de temperatura empírica**.

Antes de 1.954 la ecuación termométrica habitualmente utilizada era la relación lineal (3.11), siendo los dos puntos fijos universalmente adoptados el punto de hielo y el de vapor.

El **punto de hielo** se define como el estado de equilibrio de un sistema consistente en hielo y agua saturada de aire a la presión atmosférica normal; también se le conoce como punto de fusión del hielo. Por otra parte, el **punto de vapor** es el sistema consistente en agua líquida en equilibrio termodinámico con su vapor a la presión atmosférica normal; se le conoce también como punto de ebullición del agua.

En la **escala Celsius** (el nombre de escala centígrada fue abandonado a partir de la Conferencia de Pesas y Medidas de 1948) las temperaturas del punto de hielo y vapor se fijan arbitrariamente en:

$$t_h = 0\ ºC \quad ; \quad t_v = 100\ ºC$$

En la **escala Fahrenheit** (utilizada en el mundo anglosajón), esas temperaturas son

$$t_h = 32\ °F \quad ; \quad t_v = 212\ °F$$

de modo que

$$t_v - t_h = 180\ °F$$

y

$$1\ ºC = 1{,}8\ ºF$$

La función termométrica resultante es:

para la escala Celsius,

$$t\,(X) = 100\ \frac{X - X_h}{X_v - X_h} \qquad (3.12)$$

para la escala Fahrenheit

$$t\,(X) = 32 + 180\,\frac{X - X_h}{X_v - X_h} \qquad (3.13)$$

siendo $X_h$, $X_v$ el valor del parámetro termométrico en el punto de hielo y de vapor respectivamente.

Si dispusiéramos de un cierto número de termómetros, incluso aunque fueran del mismo tipo y se diferenciaran solamente en detalles constructivos, y comparásemos las diferentes escalas construidas en ellos mediante las medidas apropiadas, nos encontraríamos con que esas escalas de temperatura no coincidirían, excepto para los puntos de hielo y de vapor.

En definitiva, la temperatura que nos señala cada termómetro es diferente, dependiendo del tipo de termómetro y de la función termométrica elegida, de manera que en principio no tenemos ningún criterio para saber cuál es la temperatura "verdadera". Esta situación no debe extrañarnos, ya que estamos tratando de determinar una variable termodinámica, que tiene el mismo valor para todos los sistemas que están en equilibrio térmico, en función de las propiedades de un sistema particular, de un instrumento específico como es el termómetro.

El hecho sorprendente es que las diferencias en las lecturas de diferentes termómetros, incluso de naturaleza muy diferente, no es demasiado grande, lo cual es debido a la forma en que se han determinado las constantes de la función termométrica.

Cabe pensar en la posibilidad de la existencia de un tipo de termómetros para el que la temperatura medida no depende para nada de su naturaleza, es decir, de si el termómetro es de mercurio, o es un termopar, etc. Este tipo de termómetros resultan ser una consecuencia del Segundo Principio de la Termodinámica y a la temperatura medida con ellos la denominaremos **temperatura termodinámica**.

De cualquier manera, para superar las dificultades comentadas y conseguir que las lecturas de los diferentes termómetros coincidan, será necesario calibrarlos. Para ello, se elige un **termómetro patrón** y se calibran con respecto a él todos los demás. El termómetro patrón elegido es precisamente el de gas. La razón de esta elección estriba en que sus lecturas coinciden con las del termómetro al que antes nos referíamos y que mide la temperatura termodinámica. Estas ideas serán estudiadas con detalle en una lección posterior.

## III.5 EL TERMÓMETRO DE GAS.

Consiste en esencia en un depósito conteniendo en su interior una masa de un cierto gas. Puesto que el número de variables independientes que fijan el estado del gas son dos, si se mantiene constante su presión P, el volumen ocupado por el gas V variará conforme varíe la temperatura, de forma que podremos utilizar el volumen como variable termométrica. Si por el contrario fijamos el volumen, la presión variará con la temperatura y de esta forma utilizaremos la presión como variable termométrica. En el

primer caso tenemos el **termómetro de gas a presión constante** y en el segundo a **volumen constante**.

La figura 3.6 representa el esquema conceptual de un termómetro de gas a volumen constante. El índice I indica la posición en que debe mantenerse en todo momento la superficie libre del mercurio, para lo cual bastará modificar la posición del tubo auxiliar que está conectado al manómetro.

Siguiendo las sugerencias de **lord Kelvin** y posteriormente de **W.F. Giauque**, en la X Conferencia Internacional de Pesos y Medidas de 1954 se acuerda definir la escala de temperatura empírica del termómetro de gas utilizando la ecuación termométrica (3.7), en la que solamente aparece una constante, por lo que se requiere un solo punto fijo.

El punto fijo elegido es el denominado **punto triple del agua**. Este sistema consiste en agua líquida en equilibrio con hielo y con vapor. Como ya se estudiará, una sustancia pura puede presentarse como máximo en tres estados de agregación (fases) distintos en equilibrio. Siempre que las tres fases estén presentes y en equilibrio, la temperatura y la presión tienen un valor fijo. Así pues, mientras que la temperatura del punto de hielo y de vapor dependen de si la presión se mantiene exactamente a una atmósfera así como de la pureza de la sustancia, esa temperatura fija del punto triple depende de la pureza de la sustancia utilizada.

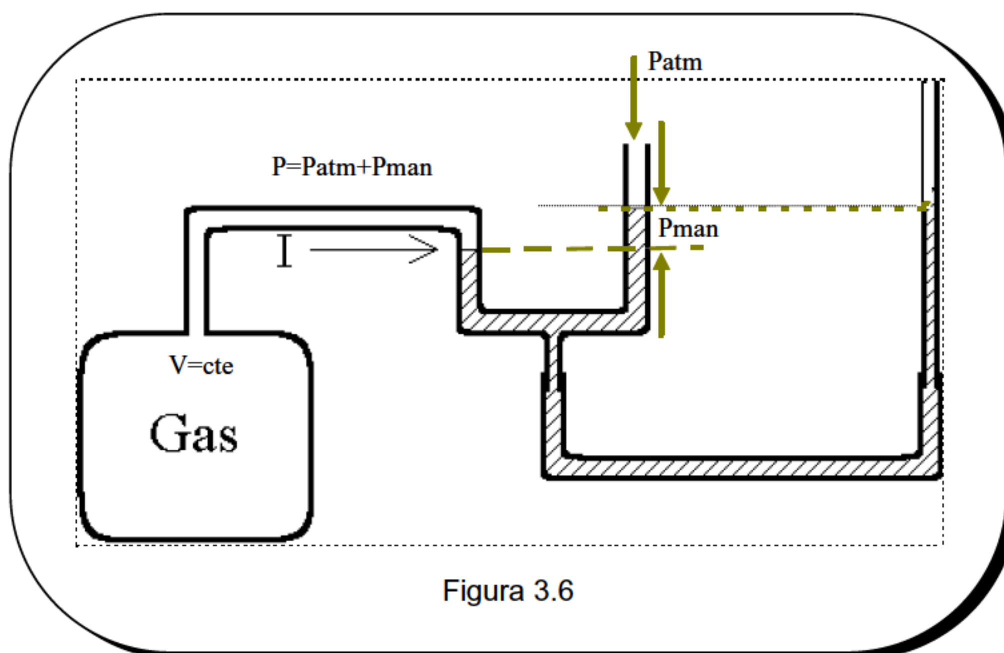



Figura 3.6

A la temperatura del punto triple del agua, a la que denominamos $t_{PT}$ se le asigna por convenio el valor:

$$t_{PT} = 273{,}16 \text{ K}$$

donde el símbolo K indica temperatura en la escala **absoluta o Kelvin**. Puede parecer sorprendente este valor, pero como ya veremos más adelante, la razón de esta asignación es de tipo práctico.

Así pues, siendo $P_{PT}$ el valor de la variable termométrica en el punto triple, la ecuación termométrica del termómetro de gas a volumen constante sería:

$$t = 273{,}16 \left( \frac{P}{P_{PT}} \right)_V \qquad (3.14)$$

Para leer temperaturas con este termómetro operaríamos de la siguiente manera. Pondríamos el termómetro en equilibrio térmico con el punto triple del agua y haríamos la lectura correspondiente, es decir, mediríamos $P_{PT}$. A continuación, pondríamos el termómetro en contacto térmico con el sistema cuya temperatura se desea medir y leeríamos el valor de la variable termométrica, esto es, P. Mediante la función termométrica (3.14) determinaríamos la temperatura de ese sistema en la escala Kelvin.

Sin embargo, nos encontramos con las mismas dificultades que se presentan en cualquier otro tipo de termómetro, es decir, que la escala así construida es una escala empírica. En efecto, si modificamos la masa del gas contenida en el recipiente del termómetro y volvemos a realizar las mediciones, observamos que los valores obtenidos son diferentes. Así, si representamos en un gráfico, sobre el eje de abcisas las lecturas obtenidas para el punto triple del agua y sobre el de ordenadas la relación de lecturas $P/P_{PT}$, resulta que los puntos obtenidos no están sobre una misma horizontal y en definitiva, las temperaturas leídas son diferentes, ver figura 3.7.

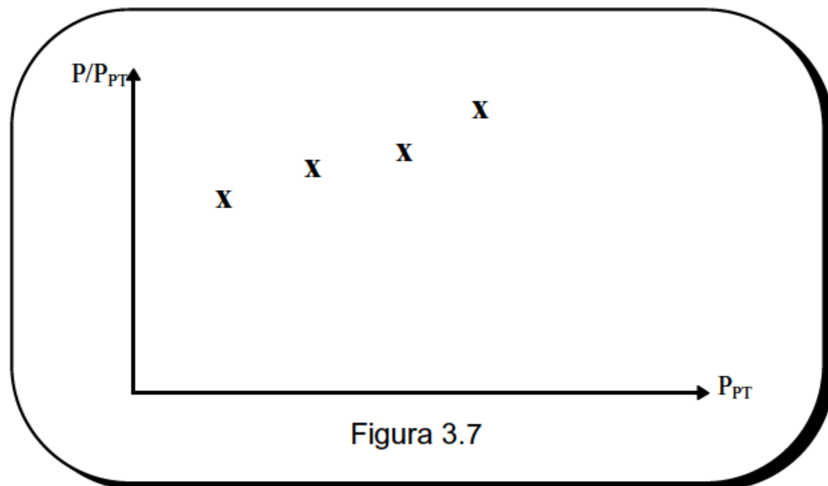


Figura 3.7

Por otra parte, si sustituimos el gas del termómetro por otro de naturaleza distinta, nos encontramos con que las temperaturas leídas son también diferentes, ver figura 3.8.

Así pues, en principio, el termómetro de gas no presenta ninguna ventaja sobre los demás, ya que sus lecturas están asociadas a las características particulares del termómetro, pues según acabamos de comentar, varían con la masa y la naturaleza del gas que se utilice.

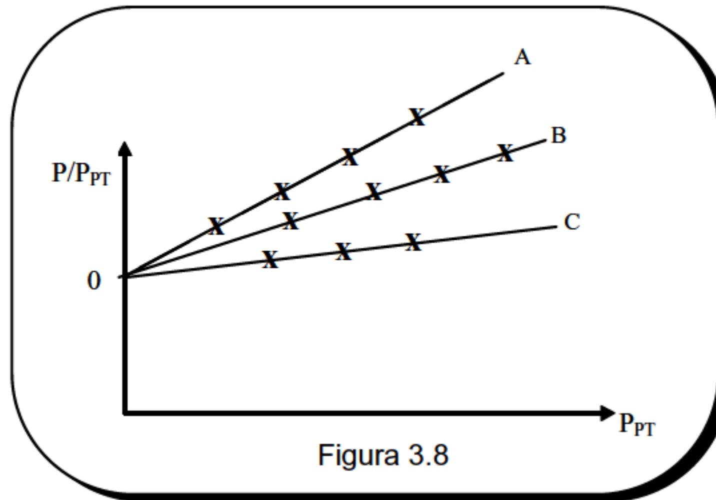


Figura 3.8

Ahora bien, si comparamos las lecturas del termómetro con diferentes gases, conforme vamos extrayendo progresivamente masa de la ampolla nos encontramos con que esas lecturas van haciéndose cada vez más próximas. De hecho, extrapolando los resultados al límite en que la masa sea nula, ocurre que las lecturas de todos los termómetros coinciden, punto 0 de la figura 3.8.

Es pues conveniente adoptar una nueva función termométrica, la que resulta de extrapolar las lecturas del termómetro de gas al límite de presión cero. La temperatura así obtenida, a la que representamos con el símbolo $\theta$, no depende de las características del gas particular, sino del comportamiento común de todos los gases reales conforme la presión tiende a cero. Es además independiente de los detalles de diseño y manufactura del termómetro y ello asegura una buena reproducibilidad de las lecturas.

Así pues, la función termométrica para un termómetro de gas viene definida por la ecuación:

$$\theta = 273{,}16 \lim_{P_{PT} \to 0} \frac{P}{P_{PT}} \qquad (3.15)$$

Si en lugar del termómetro de gas a volumen constante hubiéramos considerado el de presión constante, la escala termométrica de gas perfecto sería

$$\theta = 273{,}16 \lim_{P_{PT} \to 0} \frac{V}{V_{PT}} \qquad (3.16)$$

Por último, es también posible utilizar como parámetro termométrico el producto PV. Evidentemente, PV es una variable termodinámica y tiene un valor dado cuando el estado del gas está fijado. En consecuencia, podríamos elegir el producto PV y la presión o el volumen como las dos variables independientes del gas. Cuando esto se hace así, la escala termométrica de gas perfecto se definirá según la ecuación:

$$\theta = 273{,}16 \lim_{P_{PT} \to 0} \frac{PV}{(PV)_{PT}} \tag{3.17}$$

## III.6 RELACIONES ENTRE LAS DIFERENTES ESCALAS DE TEMPERATURA.

La temperatura medida con la función termométrica del termómetro de gas es intrínsecamente positiva, como puede apreciarse al observar la ecuación (3.15) (o las ecuaciones (3.16) ó (3.17), que solamente contienen cantidades positivas. Mientras que las escalas Celsius o Fahrenheit parten de un cero artificial, el cero de la escala Kelvin es un cero natural y por ello, se dice que es **una escala absoluta**.

Podríamos construir una escala Celsius con el termómetro de gas o una escala Fahrenheit, utilizando las mismas consideraciones que hemos visto cuando hablábamos de escalas de temperatura empíricas. Si, por ejemplo, utilizamos P como variable termométrica, haríamos uso de la ecuación termométrica (3.12), siendo el punto de hielo y el de vapor los dos punto fijos. De esta manera, en la escala Celsius tendríamos:

$$\theta\,(^{o}C) = \lim_{P_{PT} \to 0} 100 \frac{(P) - (P)_h}{(P)_v - (P)_h} \tag{3.18}$$

donde $(P)_h$ $(P)_v$ son el valor de la variable termométrica P en el punto de hielo y de vapor respectivamente. Igualmente, en la escala Fahrenheit sería:

$$\theta\,(^{o}F) = \lim_{P_{PT} \to 0} 32 + 180 \frac{(P) - (P)_h}{(P)_v - (P)_h} \tag{3.19}$$

Puesto que las medidas del punto de hielo y de vapor en la escala absoluta del termómetro de gas indican que:

$$\theta_V - \theta_h \approx 100 \text{ K}$$

y por definición, se tiene

$$t_V - t_h = 100\ ^{o}C$$

encontramos que

$$1\ ^{\circ}C \approx 1K \tag{3.20}$$

Esta igualdad aproximada no es desde luego accidental. El valor asignado a la temperatura del punto triple, $\theta_{PT}$ = 273,16 K, fue elegido precisamente para asegurar que la igualdad (3.20) se cumpliera y ello explica la elección de ese valor, que en principio podría parecer un tanto extraño. No obstante, los valores de la temperatura de

gas perfecto del punto de hielo, $\theta_h$ = 273,15K, y del punto de vapor $\theta_V$ = 373,15 K, son valores experimentales y por consiguiente, sujetos a futuras correcciones conforme las determinaciones sean más precisas. Por esta razón, la ecuación (3.20) es sólo aproximada.

Suponiendo que las mejores mediciones efectuadas del punto de hielo y de vapor presentan los errores sistemáticos $\Delta\theta_h$ y $\Delta\theta_v$ y que han sido realizadas con unos errores accidentales que no superan los valores $\pm\,\varepsilon_h$ y $\pm\,\varepsilon_v$ respectivamente, se tiene:

$$\theta_v - \theta_h = 100\ \text{K} + \left(\Delta\theta_v + \Delta\theta_h\right) \pm \left(\varepsilon_v + \varepsilon_h\right)$$

y por tanto, la ecuación (3.20) se convierte en,

$$1\ ^{o}\text{C} = \left[\ 1 + 0{,}01\ \ \left(\Delta\theta_h + \Delta\theta_v\right) \pm\ 0{,}01\ \ \left(\varepsilon_h + \varepsilon_v\right)\ \right] \text{K}$$

ya que $t_v$ - $t_h$ = 100 ºC, por definición.

Los valores más exactos que se disponen de los puntos de hielo y de vapor en la escala Kelvin de temperatura del gas perfecto son respectivamente:

$$\theta_h = (273{,}1500 \pm 0{,}0002\ )\ \text{K}$$

$$\theta_v = (373{,}1464 \pm 0{,}0036\ )\ \text{K}$$

de forma que

$$\theta_v\ \ \text{-}\ \theta_h = (\ 99{,}9964 \pm 0{,}0038\ )\ \text{K}$$

siendo

$$1\ ºC = (0{,}999964 \pm 0{,}000038)\ \text{K} \qquad (3.21)$$

Con el fin de eliminar esta dependencia de las técnicas experimentales, es posible redefinir la escala Celsius, suponiendo que la ecuación (3.20) se cumple exactamente, lo que significa que un grado representará el mismo cambio de temperatura en ambas escalas. Se obtiene así una escala que a todos los efectos es idéntica a la escala Kelvin, salvo que el cero se desplaza a:

$$\theta_h = \quad 273{,}15\ \ \text{K} + \Delta\theta_h \pm \varepsilon_h$$

En efecto volviendo a la ecuación (3.15), se puede escribir:

$$\lim_{P_{PT} \to 0}\ \frac{P}{P_{PT}} = \frac{\theta}{\theta_{PT}}$$

$$\lim_{P_{PT}\to 0} \frac{P_h}{P_{PT}} = \frac{\theta_h}{\theta_{PT}}$$

$$\lim_{P_{PT}\to 0} \frac{P_V}{P_{PT}} = \frac{\theta_V}{\theta_{PT}}$$

$$\lim_{P_{PT}\to 0} \frac{P_V}{P_{PT}} = \frac{\theta_V}{\theta_{PT}}$$

Sustituyendo estos valores en (3.18), resulta

$$\theta(^oC) = 100\frac{\theta - \theta_h}{\theta_v - \theta_h}$$

que se simplifica en:

$$\theta\,(^oC) = \theta - \theta_h \qquad (3.22)$$

En esta ecuación, la única cantidad sujeta a futuras correcciones es la temperatura del punto de hielo $\theta_h$ Así pues, la escala Kelvin de gas perfecto difiere de la escala Celsius únicamente en el origen. Adoptando el valor aproximado $\theta_h$= 273,15 K, podemos escribir:

$$\theta\,(K) = 273{,}15\ K + \theta\,(^oC)$$

Consideraciones similares podríamos haber realizado en relación con la escala Fahrenheit. La escala absoluta resultante es la llamada escala **Rankine**, siendo

$$\theta_{PT} = 491{,}688\ R \quad y \quad 1\ ^oF \approx 1R$$

Modificando la escala Fahrenheit, de forma que 1 ºF = 1 R, resulta finalmente la siguiente relación:

$$\theta\,(R) = 459{,}67 + \theta\,(^oF)$$

Así pues, las escalas tanto Celsius como Kelvin, Fahrenheit como Rankine contienen en la actualidad una **sola constante arbitraria** y sólo se requiere un punto de medida, el punto triple del agua. El cero absoluto está fijado en ambas escalas y no será modificado en el futuro. Sin embargo, los valores asignados al punto de hielo y de vapor son experimentales y pueden necesitar ser revisados.

| | °C | K | °F | R | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 100 | 373,15 | 212 | 671,67 | punto vapor |
| | 0,01 | 273,16 | 32,02 | 491,69 | Punto triple del agua |
| | 0,00 | 273,15 | 32 | 491,67 | Punto de hielo |
| Cero absoluto | -273,15 | 0 | -459,67 | 0 | |

Figura 3.9

**Nota**: Aunque el símbolo T está reservado a la temperatura termodinámica, a partir de ahora identificaremos la temperatura del termómetro de gas con T, por razones que estudiaremos posteriormente.

Representamos en la figura 3.9 la relación entre las escalas de temperatura Celsius, Kelvin, Fahrenheit y Rankine, indicando las temperaturas en cada uno de esas escalas de los puntos de hielo, vapor, punto triple y del cero absoluto.

## III.7 ECUACIÓN TÉRMICA DEL GAS IDEAL.

Al estudiar el termómetro de gas a volumen constante, hemos visto que cualquiera que sea el gas utilizado, la lectura del termómetro es siempre la misma cuando extrapolamos al límite en que la presión tiende a cero, es decir, cuando extraemos todo el gas de la ampolla. Definíamos así la escala de temperatura del gas perfecto por la ecuación

$$\frac{T}{T_{PT}} = \lim_{P_{PT} \to 0} \frac{P}{P_{PT}}$$

Generalizando para otro punto fijo cualquiera, cuya temperatura es T‘, siendo P’ la lectura del termómetro, se tiene igualmente

$$\frac{T}{T'} = \lim_{P \hookrightarrow 0} \frac{P}{P'} \qquad (3.23)$$

Así mismo, refiriéndonos al termómetro de gas a presión constante, se tendría:

$$\frac{T}{T'} = \lim_{P \to 0} \frac{V}{V'} \tag{3.24}$$

Las relaciones (3.23) y (3.24) son válidas para todos los gases, pero precisamente en el límite en que la presión se hace cero, es decir, cuando ya no nos queda gas en la ampolla del termómetro. Pues bien, podemos imaginar un sistema que satisfaga las relaciones anteriores para cualquier valor de la presión, esto es, un sistema tal que cumpla las ecuaciones siguientes:

$$\frac{P}{P'} = \frac{T}{T'} \qquad \begin{pmatrix} V = cte \\ N = cte \end{pmatrix}$$

$$\frac{V}{V'} = \frac{T}{T'} \qquad \begin{pmatrix} P = cte \\ N = cte \end{pmatrix}$$

Estas relaciones son precisamente las conocidas **leyes de Boyle** y de **Gay-Lussac**. De la primera ecuación podemos deducir que

$$\frac{T}{P} = F(V, N)$$

es decir, el cociente de la temperatura por la presión es una cierta función del volumen y el número de moles. Así mismo, de la segunda ecuación se obtiene que

$$\frac{T}{V} = \varnothing(P, N)$$

donde $\varnothing(P,N)$ representa una cierta función de las variables presión y número de moles.

De estas dos relaciones se deduce que

$$\frac{F(V, N)}{V} = \frac{\varnothing(P, N)}{P}$$

Para que esta ecuación se satisfaga para cualquier valor de V y P, tiene que ocurrir que

$$\frac{F(V, N)}{V} = \frac{\varnothing(P, N)}{P} = G(N)$$

donde G(N) es una cierta función del número de moles.

De acuerdo con este resultado, se tiene:

$$V = G^{-1}(N)\ \frac{T}{P}$$

Puesto que V es una variable extensiva, es proporcional al número de moles, por lo que la función G(N) ha de ser del tipo.

$$G^{-1}(N) \ = N R$$

donde R es una cierta constante. Así pues.

$$V = N\ R\ \frac{T}{P}$$

Para determinar el valor de la constante R es necesario recurrir a la experimentación y esto es precisamente lo que realizó el físico **Amagat**. Si sobre unos ejes coordenados se representa la presión en abscisas y sobre el eje de ordenadas el valor de PV/NT, para un cierto gas se obtienen una serie de curvas isotermas, ver figura 3.10.

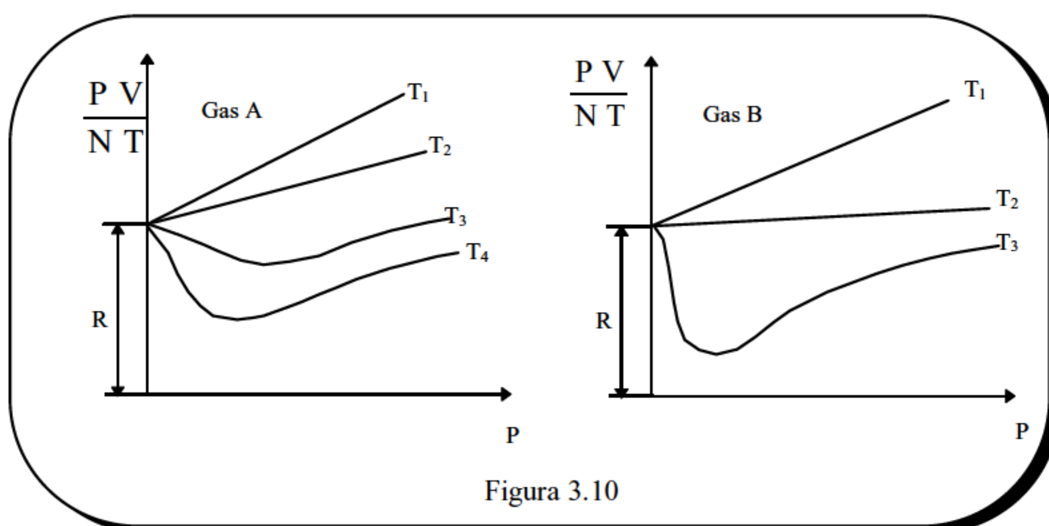



Figura 3.10

Pues bien, extrapolando todas esas líneas al límite en que la presión tiende a cero, ocurre que todas ellas cortan al eje de ordenadas en un mismo punto. Si esto mismo se repite para los distintos gases, nos encontramos con que las isotermas son desde luego diferentes, pero la ordenada del punto donde cortan el eje de ordenadas es siempre el mismo. Esa ordenada es precisamente el valor de R, y se denomina la **constante universal de los gases**, siendo R = 8,314 J/(K.mol).

Así pues, la ecuación térmica del gas ideal es

$$PV = NRT \tag{3.25}$$

En realidad, no existe ningún gas cuyo comportamiento pueda reflejarse exactamente mediante la ecuación térmica de estado del gas ideal. Este hecho nos lo pone de manifiesto las isotermas de Amagat de la figura 3.10. En efecto, si el gas fuera ideal, todas las isotermas coincidirían con una línea horizontal trazada a la distancia R del eje de abscisas.

No obstante, cuando la presión a que se encuentra un gas no es excesivamente elevada (~< 5 atm), su comportamiento se puede modelar considerando que satisface la ecuación (3.25), con la ventaja que supone el poder utilizar una ecuación de estado tan sencilla. Naturalmente, todo depende del grado de aproximación con el que se desee trabajar, pero insistimos en que en todos los casos en que las presiones no sean elevadas, el error que supone esta aproximación es enteramente admisible para los cálculos en ingeniería.

Si es M el peso molecular del gas, puesto que m = N M, se tiene,

$$P\,V = m\,\frac{R}{M}\,T = m\,R_M\,T$$

La constante $R_M = R/M$ es una constante particular para cada gas, ya que depende de la masa molecular del gas considerado. En definitiva, la ecuación de estado la podemos también escribir, recordando que V = m v, como

$$Pv = R_M T$$

o bien, tendiendo en cuenta que el inverso de v es $\rho$

$$P = \rho\,R_M\,T \qquad (3.26)$$

Naturalmente, la ecuación térmica del gas ideal contiene las leyes de **Boyle**, **Gay-Lussac** y **Avogadro**, de las que ha sido deducida. Así, para T = cte, se tiene PV = cte, mientras que para P = cte, se obtiene que la relación entre los volúmenes es igual a la relación entre temperaturas (para una masa dada de gas). Igualmente, para P = 1 atm y T = 273,15 K, se comprueba que el volumen ocupado por 1 mol es precisamente 22,413 litros, denominándose en estas circunstancias normalizadas 22,413 Nl (**normal litro**).

En muchas ocasiones, se necesita conocer la relación de una variable termodinámica entre dos estados, en lugar del valor de esa propiedad en cada uno de ellos. Por ejemplo, sean 1 y 2 dos estados de un gas ideal y se desea conocer la relación $V_1$ y $V_2$. En ese caso, no es necesario calcular los valores de $V_1$ y $V_2$ de la ecuación de estado, para obtener después su relación, sino que de forma más directa, se obtiene:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1\,T_2}{P_2\,T_1} \qquad (3.27)$$

# III.8 ECUACIÓN TÉRMICA DE LA MEZCLA DE GASES IDEALES

Sea una mezcla formada por c gases, siendo $N_1$, $N_2$, ...$N_c$ el número de moles de cada uno de ellos y P, V, T la presión, volumen y temperatura de la mezcla. Si esta mezcla de gases es ideal, satisface la ecuación térmica siguiente:

$$PV = \left(N_1 + N_2 + \ldots\ldots + N_C\right) RT = NRT \qquad (3.28)$$

siendo $N = \sum_{i=1}^{c} N_i$ el número total de moles.

Una vez establecida la ecuación térmica que satisface una mezcla de gases ideales, vamos a obtener una serie de relaciones a partir de ella.

Llamemos $P_i$ (V, T) a la **presión del componente i**, esto es, a la presión a que se encontraría el gas **i** si él sólo ocupase el volumen V a la temperatura de la mezcla T. Evidentemente, esta presión es:

$$P_i\left(V,T\right) = N_i \frac{RT}{V}$$

Por lo tanto, de acuerdo con la ecuación (3.28), se tiene

$$P = \sum_{i=1}^{c} P_i\left(V,T\right) \qquad (3.29)$$

Esta igualdad nos dice que en una mezcla de gases ideales, la presión total es la suma de las presiones a que se encontraría cada componente, si cada uno de ellos ocupase el volumen total de la mezcla a la temperatura de la mezcla. Esta afirmación es la conocida **Ley de Dalton**, que como hemos visto es consecuencia de la ecuación (3.28).

La figura 3.11 representa de forma gráfica el significado de esta ley.

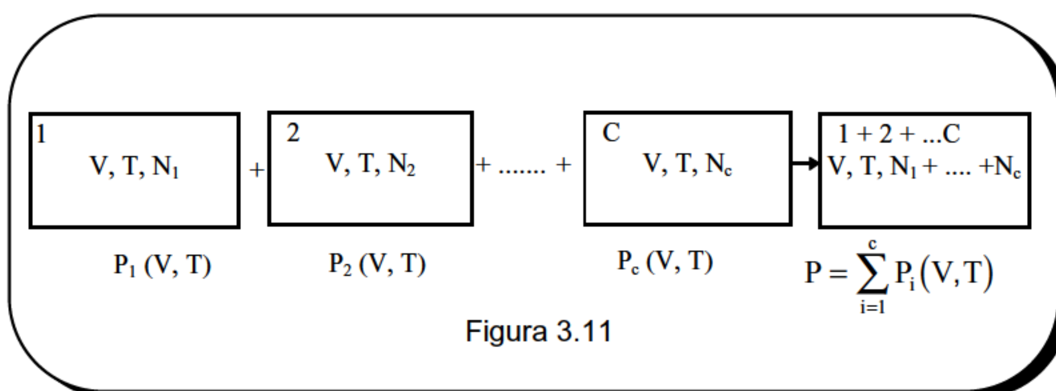



Figura 3.11

Decimos en el Anexo B que una forma de expresar la composición de una mezcla es mediante las presiones parciales y vemos allí que para el componente i, su presión parcial es $P_i = x_i \cdot P$, siendo $x_i$ la fracción molar. De acuerdo con esta definición, en una mezcla de gases ideales se cumple lo siguiente:

$$P_i = x_i\ P = \frac{N_i}{N} \quad P = N_i \frac{RT}{V} = P_i(V,T) \tag{3.30}$$

Por consiguiente, en una mezcla de gases ideales la presión parcial y la presión de componente coinciden. En general, en una mezcla no ideal, como son las mezclas reales, esa igualdad no se satisface.

De modo similar, el **volumen del componente** $V_i$ (P,T) es el volumen que ocuparía el componente **i** si él solo se encontrase a la presión P y temperatura T de la mezcla. De acuerdo con la ecuación térmica del gas ideal, se tiene

$$V_i\ (P,T) = N_i \frac{RT}{P}$$

es decir, recordando que $V_i = N_i\ v_i$

$$v_i(P,T) = \frac{V_i(P,T)}{N_i} = \frac{RT}{P}$$

de modo que el volumen molar de todos los gases ideales, a la misma presión y temperatura, es el mismo. De acuerdo con la ecuación térmica de la mezcla (3.28), resulta

$$V = \sum_{i=1}^{c} N_i\ \frac{RT}{P} = \sum_{i=1}^{c} V_i\ (P,T) = \sum_{i=1}^{c} N_i\ v_i \tag{3.31}$$

Por tanto, en una mezcla de gases ideales el volumen total de la mezcla es igual a la suma de los volúmenes que ocuparía cada uno de los gases si se encontrasen cada uno de ellos sólo a la presión P y temperatura T. El significado de esta afirmación se refleja gráficamente en la figura 3.12.

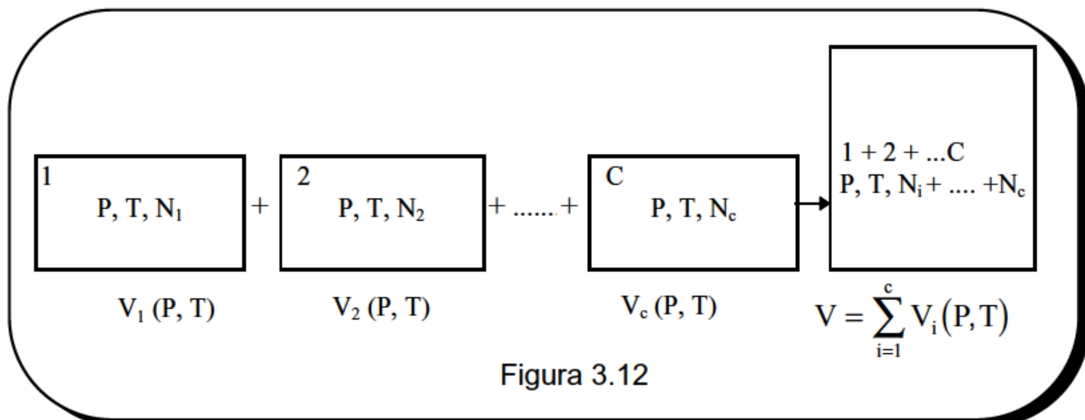



Figura 3.12

Al estudiar las mezclas, en la parte del curso dedicado a la Termodinámica de Sistemas Multicomponentes, definiremos unas variables termodinámicas a las que denominaremos variables parciales, tales como el volumen parcial, energía interna parcial, etc. Veremos entonces que en una mezcla real una ecuación tal como la (3.31) no es válida.

En el Anexo B vemos también que otra forma de expresar la composición de una mezcla es mediante las relaciones en volumen. Para una mezcla de gases ideales, se tiene

$$r_i = \frac{N_i\, v_i}{V} = \frac{N_i\ RT/P}{N\ RT/P} = x_i$$

es decir, las relaciones en volumen coinciden con las fracciones molares. Por consiguiente, la masa molecular aparente de la mezcla se puede igualmente calcular a partir de las relaciones en volumen

$$M_m = \sum_{i=1}^{c} x_i\, M_i = \sum_{i=1}^{c} r_i\, M_i$$

Por último, la constante particular $R_m$ de una mezcla de gases ideales será:

$$R_m = \frac{R}{M_m} = \sum_{i=1}^{c} w_i\, R_i = \frac{R}{\sum_I x_i\, M_i} = \frac{R}{\sum_I r_i\, M_i}$$

## III.9 ESCALA PRÁCTICA INTERNACIONAL DE TEMPERATURA.

Un termómetro de gas es un instrumento muy delicado y requiere un gran número de correcciones si se desea obtener resultados precisos. Además, se necesita esperar un tiempo prolongado para que alcance el equilibrio térmico con el sistema cuya temperatura se desea medir. Por estas razones, no es el tipo de termómetro apropiado para ser utilizado de forma habitual y son solo unos pocos laboratorios los que lo disponen.

Con el fin de superar estas dificultades de tipo práctico, la XII Conferencia General del Comité Internacional de Pesas y Medidas definió una nueva escala más operacional, a la que se denomina la Escala Práctica Internacional de Temperatura (**EPIT**). La EPIT fue definida de tal manera que una temperatura medida según ella es la mejor aproximación posible a la temperatura medida con el termómetro de gas. Su interés radica en que puede ser utilizada de forma rápida y sencilla en el calibrado de termómetros científicos e industriales.

La EPIT se materializa en un cierto número de puntos fijos, ver tabla 3.1, cuyas temperaturas han sido medidas con el termómetro de gas y unas leyes de interpolación o extrapolación precisas; es decir, se especifica con precisión el tipo de termómetro y la

función termométrica a elegir para medir la temperatura comprendida entre dos puntos fijos.

***Tabla 3.1. Algunos puntos fijos de la EPIT***

| Puntos fijos | (K) |
|---|---|
| **Triple del $H_2$** | 13,81 |
| **Ebullición del $H_2$ (1 atm)** | 20,28 |
| **Triple del $O_2$** | 54,36 |
| **Ebullición del $O_2$ (1 atm)** | 90,19 |
| **Triple del $H_2O$** | 273,16 |
| **Fusión del Sb (1 atm)** | 903,47 |
| **Fusión de la Ag (1 atm)** | 1235,08 |
| **Fusión del Au (1 atm)** | 1337,58 |

Así, la EPIT indica que desde el punto triple del $H_2$ hasta 0 ºC, la temperatura es la que señala un termómetro de resistencia de Pt, de características perfectamente definidas, y siendo la función termométrica

$$R_T = R_o \left[1 + A\ T + B\ T^2 + C\left(T - 373\right)T^3\right]$$

donde $R_o$ es la resistencia que ofrece el termómetro a 0°C , A, B, y C son sendas constantes que se determinan midiendo el valor de la resistencia en el punto de vapor, el punto del azufre (temperatura de equilibrio entre azufre líquido y vapor a 1 atm, lo que ocurre a 717,7 K) y el punto triple del $H_2$ y $R_T$ es la resistencia del termómetro a la temperatura T que se desea medir.

Entre 0 ºC y el punto de fusión del Sb, la temperatura es la que señala ese mismo termómetro de resistencia, pero ahora la función termométrica que se debe adoptar es:

$$R_T = R_o\ (\ 1\ +\ F\cdot T\ +\ G\cdot T^2\ )$$

donde $R_o$ , F y G se determinan como anteriormente.

Desde el punto de fusión del Sb hasta el punto de fusión del Au, la temperatura se determina mediante la relación:

$$\varepsilon = a + bT + cT^2$$

donde $\varepsilon$ es la f.e.m. de un termopar de Pt y 90% Pt, 10% Rh, con una soldadura a O°C y la otra a la temperatura T. Las constantes a, b, c se determinan mediante los valores de $\varepsilon$ medidos en el punto del Sb, del Au y de la Ag.

Por encima del punto del oro, la temperatura se define mediante

$$\frac{J_T}{J_{Au}} = \frac{\exp\left[\dfrac{c_2}{\lambda\left(T_{Au} + 273{,}15\right)}\right] - 1}{\exp\left[\dfrac{c_2}{\lambda\left(T + 273{,}15\right)}\right] - 1}$$

donde $J_T$, $J_{Au}$ representan la energía de radiación emitida por unidad de área, de ángulo sólido y de intervalo espectral a la longitud de onda $\lambda$ , por un cuerpo negro a la temperatura T y a la del punto del oro respectivamente y $c_2$ es la constante de Planck siendo $c_2 = 0{,}01438$ m ºC.

# *BIBLIOGRAFÍA*


1. Hatsopoulos G.N.y Keenan J.M., Principles of General Thermodynamics, R.E. Krieger Publ., 1981

2. Fowler R.H. y Guggenheim E.A., Statistical Thermodynamics, Cambrigde Univ. Press, 1949.

3. Kestin J., A Course in Thermodynamics, Volumen I, McGraw-Hill, 1974

4. Haywood R.W., Equilibrium Thermodynamics for Engineers and Scientists, J. Wiley, 1980

5. Buchdahl H.A., The Concepts of Classical Thermodynamics, Cambrigde Univ. Press, 1966

6. Fer F., Thermodynamique Macroscopique, Gordon and Breach, 1972

7. Roberts J.K. y Miller A.R., Heat and Thermodynamics, 5ª edición, Blachie and Son, 1960.

8. Saad M.A., Termodinámica, Urmo, 1974.

# LECCIÓN IV DESCRIPCION DEL COMPORTAMIENTO PVT DE LAS SUSTANCIAS PURAS

## IV.1 INTRODUCCIÓN.

Veíamos en la lección II que para toda sustancia (sistema simple) existe una relación entre las variables P, v y T, ya que solamente dos son independientes. A esa relación se le denomina **ecuación térmica**, siendo en general

$$F(P, v, T) = 0 \qquad (4.1)$$

Esta función puede, en principio, resolverse respecto a cualquiera de las tres variables, de forma que puede ser escrita en las tres formas equivalentes siguientes:

$$P = P\,(v,T)\ ; \quad v = v\,(P, T); \quad T = T\,(P,v) \qquad (4.2)$$

En el caso de sistemas generalizados, es necesario tener presente los efectos debidos a campos externos, a la tensión superficial, etc. Además del volumen habrá, en general, otros desplazamientos.

Generalizando la definición anteriormente expuesta**, una ecuación térmica de estado es la relación funcional que liga una fuerza generalizada con la temperatura y los desplazamientos del sistema**. Por lo tanto, un sistema generalizado tendrá varias ecuaciones térmicas de estado, tantas como fuerzas generalizadas sean relevantes al sistema. Así, en el caso de una delgada capa de líquido donde son apreciables los efectos de tensión superficial, las dos ecuaciones térmicas de estado serán:

$$F_1\,(P, T, v, A) = 0$$

$$F_2\,(\gamma, T, v, A) = 0$$

Evidentemente, la Termodinámica Clásica no puede precisar cual será la forma de estas funciones. Esas ecuaciones de estado son una consecuencia del comportamiento molecular del sistema considerado y por consiguiente, solamente una teoría molecular, esto es, a nivel microscópico, podrá permitirnos conocer las ecuaciones de estado de cada sistema.

Puesto que no se dispone de una teoría molecular de la materia lo suficientemente elaborada como para poder inferir las ecuaciones de las distintas sustancias, es obvio que el camino directo para llegar a conocerlas es recurrir a la **experimentación**. Esta experimentación se ha llevado a cabo con todo detalle para un gran número de

sustancias de interés, particularmente para el agua, refrigerantes, etc, disponiéndose de tablas de propiedades que ligan la presión, el volumen y la temperatura. Por otra parte, encontrar para una sustancia dada una **relación matemática** entre las tres variables P, v, T que sea válida en una amplia región de estados, resulta muy complicado, cuando no imposible. Volveremos sobres estas cuestiones más adelante.

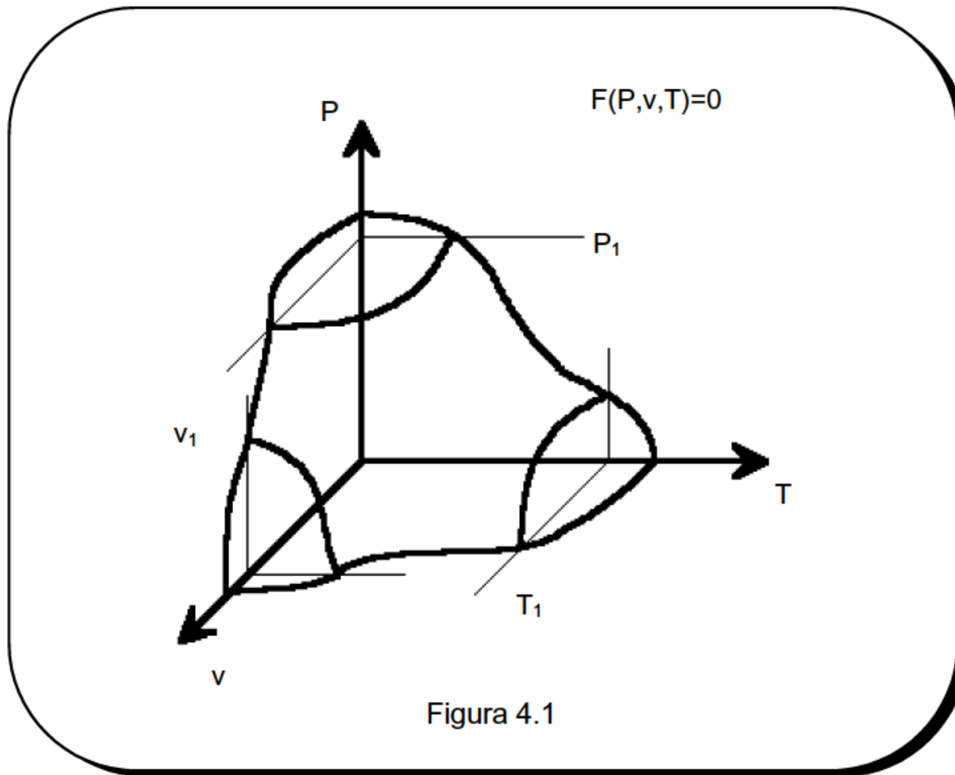



Figura 4.1

Podemos representar la ecuación (4.1) en un espacio de tres dimensiones, resultando una superficie lugar geométrico de los estados de equilibrio, obteniéndose así un diagrama de estados del sistema, ver figura 4.1. Los planos perpendiculares al eje de presiones cortan a la superficie según líneas que representan estado de equilibrio de igual presión. Estas líneas se denominan **isobaras**. La intersección de la superficie por planos perpendiculares al eje de temperaturas determinan líneas que representan estado de equilibrio de igual temperaturas; son las líneas **isotermas**. Por último, las líneas **isócoras** representan estados de equilibrio de igual volumen específico.

Naturalmente, esta representación tridimensional resulta muy poco práctica, siendo más conveniente la representación de la ecuación de estado en forma de campo, ec. (4.2.), ya que entonces solamente se requiere un espacio de dos dimensiones. Según la ecuación utilizada, o lo que es lo mismo, según se proyecte la superficie anterior sobre cada uno de los tres planos coordenados, se obtienen los diagramas Pv, PT y vT, ver figura 4.2.

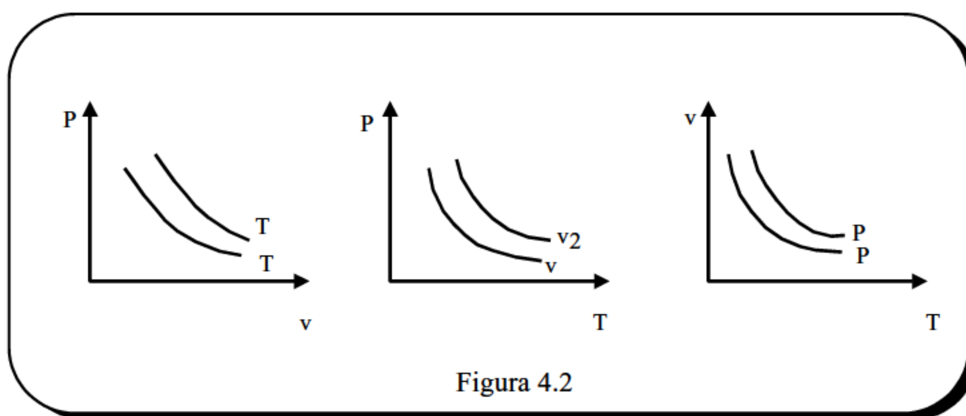


Figura 4.2

Consideremos, por ejemplo, el diagrama P-v. En él las isobaras se representan según líneas horizontales, mientras que las isócoras son paralelas al eje de ordenadas. Las isotermas son líneas cuya forma depende del tipo de ecuación de estado, es decir, de la forma de la superficie. Análogas consideraciones pueden hacerse respecto a los diagramas P-T y v-T.

## IV.2 LA SUPERFICIE PVT DE UN GAS IDEAL.

La figura 4.3. representa la ecuación térmica $P \cdot v = R \cdot T$ correspondiente a un gas ideal, en tanto que las figuras 4.4. representan la intersección de dicha superficie por planos P = cte, v = cte y T = cte, proyectándose las curvas resultantes sobre los planos v-T, P-T y P-v respectivamente.

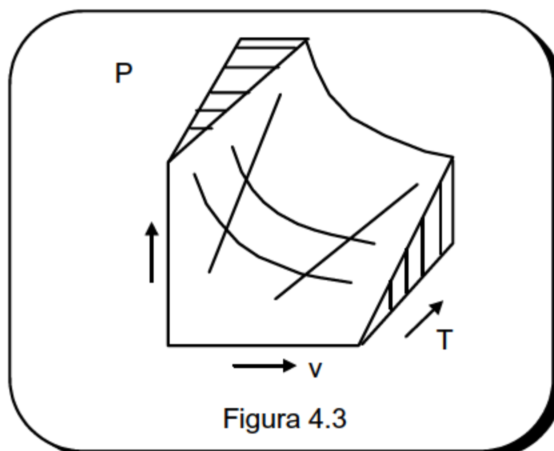


Figura 4.3

Las isotermas en el diagrama P-v son hipérbolas equiláteras, pues responden a la ecuación $P \cdot v$ = cte, por lo tanto, asintóticas con los ejes, siendo la isoterma T=0 coincidente con los ejes. Las isócoras en el diagrama P-T son líneas rectas que pasan por el origen y de pendiente P/v, por tanto decreciente a medida que aumenta v. En el diagrama T-v, las isobaras son igualmente líneas rectas que pasan por el origen y de pendiente R/P.

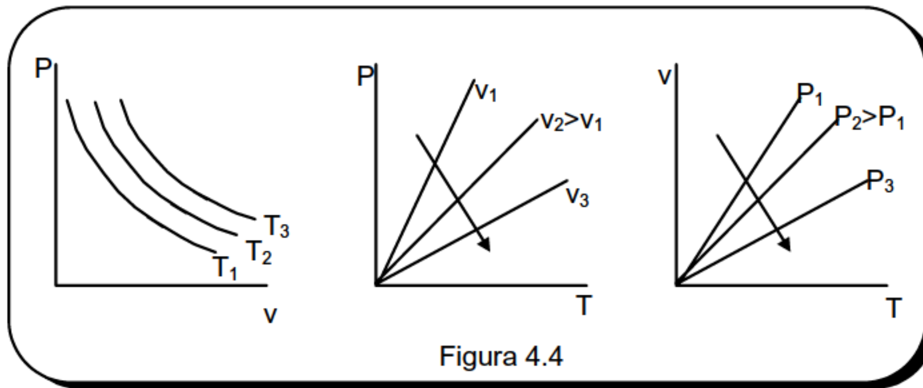



Figura 4.4

De acuerdo con esta ecuación de estado, observamos que manteniendo la temperatura constante y comprimiendo al gas progresivamente, éste tiende a ocupar volúmenes cada vez menores, de forma que cuando la presión tiende a infinito el volumen tiende a cero. Asimismo, manteniendo la presión constante y disminuyendo la temperatura, el volumen disminuye progresivamente, de manera que en el límite en que la temperatura tiende a cero, el volumen también se anula.

Evidentemente, estas predicciones no se corresponden con el comportamiento real de las sustancias. Así, por ejemplo, si se comprime un gas a presión constante, en un principio el volumen disminuye progresivamente de una forma aproximada a como predice la ley de gases ideales, pero conforme se aumenta la presión se alcanzan estados en que la compresibilidad es muy pequeña. Asimismo, el enfriamiento de un gas a presión constante no implica una disminución progresiva de volumen. En efecto, para cada presión existe una determinada temperatura a la cual se produce un cambio de estado, de forma que el posterior enfriamiento apenas supone variación apreciable en el volumen.

Como conclusión podemos decir que una ecuación de estado tan sencilla como la de los gases ideales no explica el comportamiento real de las sustancias. En efecto, una sustancia puede encontrarse, además de en la fase de gas, en fase líquida o sólida y la ecuación térmica de estado de los gases ideales no explica para nada estos cambios de estado.

En esta lección vamos a examinar el comportamiento de las sustancias puras desde un punto de vista puramente descriptivo. Excluimos la existencia de campos magnéticos, así como de campos gravitatorios y de movimiento, tanto dentro del sistema como del sistema en su conjunto. Si tampoco se tienen en cuenta los efectos de tensión superficial, la forma del sistema no interviene para nada en su descripción termodinámica.

Más adelante volveremos a referirnos a estas mismas ideas, pero entonces de una manera más sistemática, utilizando las relaciones entre propiedades que existen en cada sistema en virtud de las ecuaciones que resultan de la combinación del Primer y Segundo Principios.

## IV.3 LA SUPERFICIE PVT TÍPICA DE UNA SUSTANCIA PURA.

La figura 4.5. representa un diagrama PVT típico de una sustancia pura. Observando el diagrama se aprecia que hay ciertas regiones, es decir, ciertos intervalos de las variables termodinámicas en los que la sustancia se encuentra en una sola fase. Son las regiones que designamos con las letras S para sólido, L para líquido, V para vapor y G para gas. Más adelante haremos algún comentario sobre la diferencia existente entre lo que llamamos gas y lo que se denomina vapor.

Existen otras regiones, a las que representamos S-L (sólido-líquido), L-V (líquido-vapor) y S-V (sólido-vapor) en las que esas fases coexisten en equilibrio y a lo largo de la línea LT, denominada **línea triple**, pueden coexistir en equilibrio las tres fases.

Cuando una sustancia puede presentarse en varias fases en equilibrio, ocurre que cada una de ellas se distingue de las otras por un límite bien definido. Así, aunque las variables P y T son iguales para todas las fases en equilibrio (y por ello las regiones de la superficie PVT en las que pueden coexistir dos fases son superficies regladas), las variables específicas, tales como el volumen específico, la energía, etc. y otras propiedades tales como el índice de refracción, etc. e incluso el color cambian de forma discontinua al atravesar el límite entre las fases.

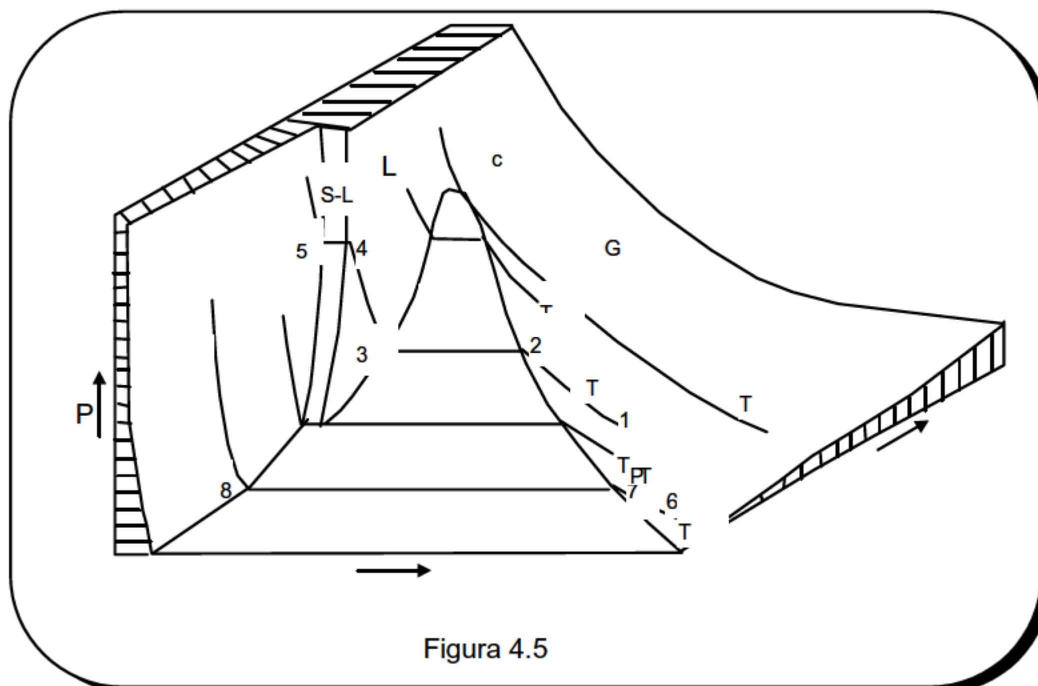



Figura 4.5

Para comprender mejor el significado del diagrama de la figura 4.5., vamos a seguir la evolución que experimenta la sustancia siguiendo una isoterma, tal como la $T_1$, a partir del estado inicial 1. En ese estado la sustancia se halla en estado de vapor y a partir de él vamos a ir comprimiendo de modo cuasiestático e isotermo. Evidentemente, cualquier curva sobre la superficie representa un proceso cuasiestático, es decir, una sucesión de estados perfectamente definidos.

Podemos imaginar que realizamos esa comprensión isoterma colocando la sustancia en el interior de un cilindro con un émbolo móvil y en contacto térmico con un sistema de una gran capacidad térmica, de modo que su temperatura se mantiene en todo momento constante e igual a $T_1$.

Iniciamos la compresión y en un principio el proceso es continuo, de modo que el vapor va ocupando un volumen progresivamente menor, es decir, su volumen especifico disminuye conforme la presión aumenta. Para realizar esta compresión se entrega trabajo a la sustancia y ésta cede calor, de manera que su temperatura en todo momento se mantenga constante e igual a $T_1$.

Si seguimos comprimiendo llegamos hasta el estado 2, en el que aparece la primera gota de líquido en el cilindro, es decir, el sistema que hasta ese momento era homogéneo deja de serlo y aparece una segunda fase claramente diferenciada. El sistema se separa en dos fases distintas, una corresponde a la fase de vapor en el estado 2 y la otra a la fase de líquido, punto 3 del diagrama. Esta segunda fase se encuentra a la misma presión y temperatura, pero su volumen específico es mucho menor.

Si seguimos desplazando el émbolo, nos movemos a lo largo de la línea 2-3. Un punto de esta línea representa un sistema bifásico, formado por vapor en el estado 2 y líquido en el estado 3. Conforme desplazamos el émbolo y vamos reduciendo el volumen, ello significa que cada vez tenemos menos vapor y más líquido, esto es, está teniendo lugar un proceso de condensación a temperatura constante y por tanto, también a presión constante. En esta condensación se sigue entregando trabajo a la sustancia y ésta cede calor, siendo estas cantidades muy distintas, ya que la energía interna en la transición de fase varía considerablemente.

Al llegar al estado 3, toda la sustancia se encuentra en estado líquido, es nuevamente un sistema homogéneo. Si seguimos comprimiendo a lo largo de la isoterma, nos encontramos ahora con que se requieren grandes aumentos de presión para provocar pequeñas variaciones de volumen, ya que efectivamente el coeficiente de compresibilidad isotermo $K_T$ de los líquidos es pequeño, mucho más pequeño que para los vapores o gases. Naturalmente, el trabajo de compresión cedido es pequeño, ya que como decimos, la variación de volumen que experimenta la sustancia es también pequeña. La compresión prosigue de manera continua hasta llegar al estado 4.

Al alcanzar ese estado 4 nuevamente la sustancia se separa en dos fases; comienzan a aparecer cristales de la fase sólida correspondientes al punto 5 del diagrama. Conforme se desplaza el émbolo va teniendo lugar un proceso de solidificación, de manera que va disminuyendo la proporción de fase líquida y aumentando la de sólida. Un punto del diagrama situado en la línea entre los puntos 4 y 5 representa, por tanto, un sistema bifásico, formado por fase sólida en el estado 5 y fase líquida en el 4.

En el proceso de solidificación, la sustancia recibe trabajo y cede calor, siendo este calor mayor que el trabajo recibido, ya que la energía interna disminuye. Al llegar al punto 5, todo el líquido se ha solidificado y nos encontramos nuevamente con un sistema monofásico. A partir de este estado, si seguimos comprimiendo, el sistema estará en todo momento en la fase sólida, de modo que para grandes variaciones de presión las variaciones de volumen son muy pequeñas, por lo que el trabajo de compresión es también pequeño.

Observando el diagrama de estado se aprecia que si realizamos un proceso de compresión semejante al descrito pero a una temperatura mayor $T_2$, se requiere alcanzar una presión más elevada (y un volumen específico menor) para que comience a producirse el cambio de fase de vapor a líquido, siendo así que cuando finaliza el proceso de condensación, el volumen especifico del líquido es mayor que el correspondiente al de temperatura $T_1$.

A una temperatura particular, que llamaremos **temperatura crítica** $T_c$, los volúmenes específicos del vapor y líquido en equilibrio resultan iguales. Por encima de esa temperatura no será posible obtener la separación en dos fases de densidades distintas, líquido y vapor, mediante una compresión isoterma.

Existe una isoterma particular tal que cuando se alcanza un cierto valor de la presión, el sistema puede coexistir en las tres fases sólido-líquido-vapor. Es la denominada **isoterma triple**, $T_{PT}$.

Consideramos ahora una isoterma inferior a la triple, tal como la $T_3$. Vamos a referirnos nuevamente a un proceso de compresión isoterma a partir de un cierto estado, tal como el 6. Al llegar al estado 7, el sistema que hasta ese momento era homogéneo se separa en dos fases, apareciendo el primer cristal de la fase sólida. Un punto del diagrama situado en la línea comprendida entre los puntos 7 y 8 representa un sistema bifásico, formado por sólido correspondiente al estado 8 y vapor en el 7.

Conforme se desplaza el émbolo, cada vez hay menos vapor y más sólido, esto es, el vapor se va desublimando, hasta que finalmente al llegar al estado 8 todo el vapor ha pasado directamente a la fase sólida. Si continuásemos la compresión, nos encontraríamos ahora en la fase sólida y el proceso sería continuo.

## IV.4 CONCEPTO DE PRESIÓN DE VAPOR.

Hemos visto que para cada temperatura existe una presión a la cual el líquido puede coexistir en equilibrio con el vapor. Esos estados de líquido se denominan de **líquido saturado** y la línea del diagrama que representa los distintos estados de líquido saturado y que va desde la línea triple hasta el punto crítico se denomina **curva límite inferior o línea de vaporización**, pues es donde efectivamente se inicia el proceso de vaporización.

Igualmente, los estados de vapor que coexisten en equilibrio con el líquido se denominan de **vapor saturado** y la línea que une los distintos estados de vapor saturado y que va desde la isoterma triple al punto crítico se denomina **línea de condensación o curva límite superior**.

La presión a la que a cada temperatura coexisten en equilibrio ambas fases líquido-vapor se denomina **presión de vapor** (a esa temperatura). Para comprender claramente su significado supongamos una ampolla de vidrio en la que se ha hecho el vacío y que se mantiene en contacto térmico con un sistema de una gran capacidad térmica y temperatura $T_1$. En un instante dado se introduce una cantidad de un cierto líquido en la ampolla. Pues bien, inmediatamente se produce una evaporación intensa del líquido hasta que finalmente se alcanza un equilibrio entre las fases líquida y de vapor.

Este equilibrio no es desde luego estático, pues sigue existiendo evaporación pero también condensación y lo que ocurre es que la velocidad de evaporación se equilibra con la condensación.

La presión que existe en la ampolla cuando se ha alcanzado el equilibrio entre las fases es la presión de vapor a la temperatura $T_1$ considerada. Ya se comprende que cuanto mayor sea la temperatura mayor será la densidad del vapor en la ampolla, es decir, mayor será la presión de vapor.

Una explicación cinética elemental permite comprender este comportamiento. Como se sabe, la energía cinética media de las moléculas es proporcional a la temperatura. Ahora bien, no todas las moléculas tienen la misma energía cinética, sino que habrá una cierta distribución. Aquellas moléculas que se encuentren en la superficie del líquido y cuya energía cinética sea superior a la energía potencial de atracción que ejercen las moléculas próximas, podrán abandonar la fase líquida y por tanto pasar al espacio correspondiente a la fase de vapor.

Estas moléculas del vapor en su desplazamiento chocarán contra las paredes de la ampolla y contra la superficie de separación de ambas fases. Naturalmente, en estos choques contra esta interfase, algunas de ellas vuelven a ser atrapadas por las moléculas que se encuentran en la fase líquida, es decir, se produce la condensación. En el equilibrio, esas velocidades de evaporación y condensación se igualan. Evidentemente, cuanto mayor sea la temperatura, mayor será la energía cinética media y mayor será por consiguiente el número de moléculas que pueden abandonar la fase líquida, de forma que ese equilibrio entre la velocidad de evaporación y condensación se alcanzará para una mayor densidad del vapor en la ampolla, esto es, para una mayor presión de vapor.

El valor de la presión de vapor es independiente de las cantidades de líquido y vapor, siempre que están presentes ambas fases. Ahora bien, la velocidad a la que se alcanza el equilibrio será tanto mayor cuanto mayor sea la superficie de separación de ambas fases, pero una vez alcanzado éste, ya no dependerá de esa área, es decir, que un cambio de área no afecta para nada a las condiciones en la fase de vapor.

Ya se comprende que el factor más importante que determina el valor de la presión de vapor es la propia naturaleza del líquido. Cuanto mayores sean las energías potenciales de atracción intermoleculares, tanto más pequeña será la presión de vapor. Estas fuerzas de atracción dependen de la naturaleza y tamaño de las moléculas, aumentando generalmente con su tamaño y complejidad. Por ello, para líquidos de naturalezas químicas similares, la presión de vapor a una determinada temperatura es tanto menor cuanto mayor es el peso molecular.

## IV.5 EBULLICIÓN Y TEMPERATURA DE EBULLICIÓN.

Supongamos ahora que la ampolla de vidrio del ejemplo anterior está inicialmente llena con un cierto gas inerte y volvamos a introducir líquido en ella. Se observa que tiene lugar también una evaporación del líquido, pero a diferencia del ejemplo anterior en el que esta evaporación era un fenómeno tumultuoso que afectaba a toda la masa del líquido, ahora se trata de un proceso más lento y que tiene lugar solamente en la superficie del líquido.

Transcurrido un cierto tiempo, se alcanzará un estado de equilibrio y éste se produce cuando la presión parcial del vapor en esa atmósfera que se ha formado de vapor y gas inerte, coincide con la presión de vapor a la temperatura $T_1$ considerada. Al hacer esta afirmación estamos suponiendo que la mezcla gas-vapor formada la consideramos como una mezcla de gases ideales y que la presión de ese gas inerte no modifica la presión de vapor. Todo esto no dejan de ser aproximaciones, ya que cuando estudiemos la Termodinámica Química comprobaremos que esta presión ejercida sobre el líquido origina un aumento de la presión de vapor, aunque esa variación es muy pequeña.

Así, pues, el equilibrio entre el líquido y esa atmósfera de vapor y gas inerte se alcanza cuando la presión parcial del vapor coincide con la presión de saturación a esa temperatura. Cuando se alcanza el equilibrio se dice que la atmósfera formada está **saturada** y la temperatura correspondiente se denomina **temperatura de punto de rocío**.

Si volvemos a considerar esa misma situación pero a una temperatura superior $T_2 > T_1$, la nueva situación del equilibrio se alcanza a una presión parcial del vapor mayor, ya que como hemos dicho anteriormente, la presión de saturación aumenta con la temperatura. La presión a que está sometido el líquido. $P_t$, será $P_t = P_g + P_s (T_2)$, donde $P_g$ es la presión parcial del gas inerte y $P_s (T_2)$, es la presión de vapor a la temperatura $T_2$.

Si seguimos aumentado la temperatura, la presión parcial del vapor aumenta progresivamente, pero en todo momento la presión total sobre el líquido es mayor que la presión de saturación, mayor precisamente en el término $P_g$, que si suponemos despreciable la variación de volumen ocupado por el gas, es proporcional a la temperatura.

Vamos ahora a referirnos a una situación diferente. Se trata de un depósito abierto a la atmósfera ambiente y conteniendo un líquido, que por su interés supondremos que es agua. En este caso, la presión sobre el líquido es en todo momento constante e igual a la presión atmosférica $P_a$.

Como sabemos, el aire atmosférico está constituido por aire seco ( que es a su vez una mezcla de $O_2$, $N_2$, Ar,...) y vapor de agua. Si llamamos $P_{as}$, la presión parcial del aire seco y $P_v$ la del vapor de agua, se tiene que $P_a = P_{as} + P_v$.

Sea $T_1$ la temperatura del depósito de agua que, como hemos dicho, la consideramos en todo momento constante y $P_s (T_1)$ es la presión de vapor a esa temperatura $T_1$. La tabla 4.1 recoge unos valores de la presión del vapor del agua a las distintas temperaturas.

Si ocurriera que $P_v < P_s ( T_1 )$ habría evaporación del agua, según un fenómeno de tipo superficial y tanto más lento cuanto menor fuera esa diferencia de presiones. Suponiendo que hay una renovación constante de la atmósfera situada encima del depósito, esa evaporación continua hasta que toda el agua se evapora. Naturalmente, ese fenómeno se realiza con un aporte de energía; en este caso, estamos considerando que esa energía es suministrada al agua por un cuerpo de gran capacidad térmica que permite mantener constante la temperatura del agua.

Ahora bien, si $P_v > P_s$ ( $T_1$ ) no habría evaporación. Por el contrario, considerando que la atmósfera situada sobre el depósito se enfría hasta alcanzar la temperatura $T_1$, lo que ocurriría es una condensación del vapor hasta que la presión parcial fuera la de saturación correspondiente a esa temperatura, esto es, $P_s$ ( $T_1$).

Supongamos ahora que aumentamos progresivamente la temperatura del agua. Al aumentar la temperatura, aumenta la presión de saturación y cada vez es mayor la diferencia $P_s$ (T) - $P_v$ por lo que la evaporación es más intensa. Al ser un depósito abierto, la presión sobre el líquido es en todo momento $P_a$.

Pues bien, llegará un momento en que la presión de saturación coincidirá con la presión exterior, $P_s$ (T) = $P_a$. En ese momento se produce lo que se denomina **ebullición**. La evaporación deja de ser un fenómeno de superficie y se transforma en un fenómeno **turbillonario**, que tiene lugar en toda la masa del líquido. La temperatura a la cual la presión exterior coincide con la presión de vapor se denomina **temperatura de ebullición**. Si la presión que se considera es de 1 atm, se denomina **temperatura de ebullición normal**.

Así pues, siempre que un líquido esté sometido a una presión total inferior (en el límite igual) a la presión de vapor correspondiente a la temperatura a que se encuentre, tiene lugar una rápida vaporización que se conoce como ebullición. Durante la ebullición se forman burbujas en el interior del líquido, como consecuencia de las impurezas, la presencia de aire, etc. Como la presión de vapor es mayor que la existente sobre la superficie del líquido, la evaporación tendrá lugar en esos espacios libres y debido a la mayor presión de vapor, experimentan un empuje ascensional. Si por el contrario, la presión de vapor hubiera sido menor que la que existe en el interior del líquido, la burbuja se comprime y se condensa el vapor que se había formado.

Por último, si volvemos a referirnos nuevamente al caso de un recipiente cerrado, es claro que por mucho que se aumente la temperatura, la presión $P_t$ que actúa sobre el líquido es siempre mayor que $P_s$ (T), mayor en el término $P_g$. Por lo tanto, nunca tendrá lugar la ebullición. Este es precisamente el fundamento de la autoclave o de la olla a presión; se pueden conseguir elevadas temperaturas sin que se produzca la ebullición del agua.

*Tabla 4.1*

*Presión de vapor del agua*

| T (ºC) | Ps (bar) |
|---|---|
| 0 | **0,006107** |
| 20 | **0,02337** |
| 50 | **0,12334** |
| 70 | **0,3116** |
| 100 | **1,0132** |
| 150 | **4,760** |
| 200 | **15,551** |
| 300 | **85,92** |
| 374,15 | **221,29** |

## IV.6 VAPOR HÚMEDO Y TÍTULO.

Hemos visto que los puntos de la superficie PvT comprendidos entre la curva límite inferior y superior representan sistemas bifásicos, formados por líquido saturado en equilibrio, a la misma presión y temperatura. Tales sistemas se denominan **vapor húmedo**.

Cuando nos referimos a aquellas porciones de la superficie de estado en que el sistema es monofásico, las dos variables intensivas P y T pueden ser utilizadas como variables independientes. Ahora bien, cuando coexisten dos fases, la presión está ligada a la temperatura según alguna relación funcional

$$\int (P, T) = o$$

y por lo tanto no son independientes. Esta es precisamente la ecuación de la presión de vapor, y tal y como hemos dicho, para valores crecientes de T los valores de P también aumentan.

Así, pues, definida la presión (o la temperatura) está especificado el estado del vapor húmedo, en cuanto que está definido el estado del líquido saturado y del vapor saturado que lo constituyen. Ahora bien, para conocer el valor de las variables específicas, será también necesario conocer cual es la proporción de vapor y por tanto de líquido. Para ello se utiliza lo que se denomina el **título** del vapor.

Supongamos una masa m de vapor húmedo, formada por la masa $m^l$ de líquido y $m^v$ de vapor saturado, siendo por tanto $m = m^l + m^v$. A la relación entre la masa de vapor saturado y la masa total se le conoce con el nombre de **título** del vapor y lo representamos por la letra x, de modo que:

$$x = \frac{m^v}{m} = 1 - \frac{m^l}{m} \tag{4.3}$$

Un líquido saturado tiene un título x = 0 y para un vapor saturado x = 1. Definido el estado del vapor húmedo (por ejemplo, mediante P o T ) y conocido el título, podemos conocer el valor de cualquier variable específica de ese vapor. Así, el volumen específico será:

$$v = (1-x)v^l + xv^v = v^l + x(v^v - v^l) \tag{4.4}$$

donde $v^l$, $v^v$ son el volumen específico de líquido y vapor saturado respectivamente.

De modo similar, la energía interna específica:

$$u = u^l + x(u^v - u^l) = u^v - (1-x)(u^v - u^l) \tag{4.5}$$

y para la entalpía específica (el concepto de **entalpía** será definido en la lección VII):

$$h = h^l + x(h^v - h^l) = h^v - (1-x)(h^v - h^l) \tag{4.6}$$

y en general, para una variable específica $\Phi$ cualquiera:

$$\phi = \phi^l + x(\phi^v - \phi^l) = \phi^v - (1-x)(\phi^v - \phi^l) \tag{4.7}$$

La diferencia de entalpía:

$$l = h^v - h^l$$

representa el calor que es necesario aportar para evaporar la unidad de masa de líquido a temperatura constante y por consiguiente, a presión constante. Recibe el nombre de **entalpía o calor latente de vaporización.** Sabiendo que h = u + Pv, tal y como se verá en la lección VII, se tiene:

$$l = u^v - u^l + P(v^v - v^l) \tag{4.8}$$

Esta ecuación nos demuestra que del calor suministrado, parte es utilizado para aumentar la energía interna del sistema, $u^v - u^l$, y el resto $P(v^v - v^l)$ es el trabajo de expansión. En general, este segundo término es mucho más pequeño que el primero. Tanto $u^v - u^l$, como l e igualmente $P(v^v - v^l)$ son función de la presión (o de la temperatura). En la figura 4.6 se representan estos términos en función de la temperatura para el caso del agua.

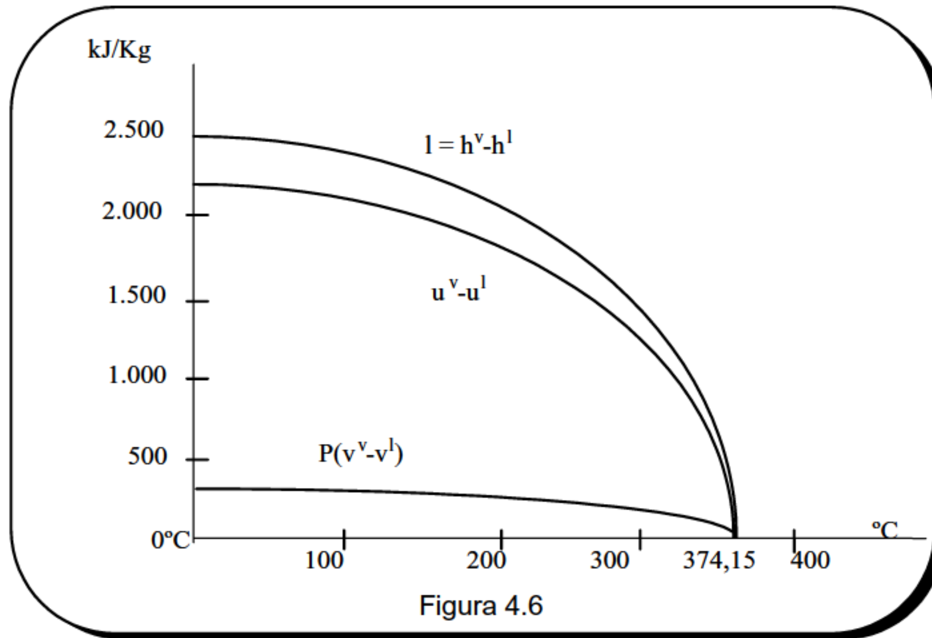



Figura 4.6

# IV.7 COEFICIENTES TÉRMICOS.

Hemos visto que las variables termodinámicas P,v,T de una sustancia están ligadas a través de la ecuación térmica de estado. Cuando alguna de estas variables se modifica, esa variación afectará en general a las demás variables de estado. Pues bien, los coeficientes térmicos expresan cómo se modifican unas variables de la ecuación térmica cuando varían otras, esto es, reflejan la velocidad de variación de unas variables respecto de otras. Vamos a referirnos a tres coeficientes térmicos, sobre los que haremos algunos comentarios de forma muy esquemática.

**Coeficiente de dilatación isobárica, $\alpha$.**

Este coeficiente, al que designaremos con el símbolo $\alpha$, representa la velocidad con que se modifica el volumen del sistema cuando varía la temperatura y se mantiene constante la presión, por unidad de volumen. Por tanto,

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P} \tag{4.9}$$

En general, para un sistema con un desplazamiento generalizado X distinto del volumen, siendo Y la fuerza generalizada correspondiente, definiríamos $\alpha$ según,

$$\alpha = \frac{1}{X}\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{Y} \tag{4.10}$$

Así, en el caso de un hilo elástico

$$\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F$$

que es precisamente el coeficiente de dilatación lineal del hilo. Para otros sistemas puede ocurrir que el correspondiente coeficiente térmico carezca de significado físico.

Volviendo nuevamente a los sistemas que son de interés en este curso, según (4.9) es obvio que $\alpha$ es una nueva variable termodinámica, es decir, $\alpha$ = (P,T), o de cualquier otro par de variables independientes que se hayan elegido. Es una variable intensiva, siendo su ecuación de dimensiones la inversa de la temperatura y por tanto, en el Sistema Internacional, se expresará en $K^{-1}$.

Si la ecuación térmica de estado v = v (P,T) fuera conocida, determinaríamos $\alpha$ (P,T) inmediatamente, por simple diferenciación y división por v. Es igualmente claro que el problema inverso, esto es la determinación de v (P,T) no será posible, ya que al integrar aparecerá una cierta función de la presión, que debe ser valorada a partir de información que no está contenida en $\alpha$ (P,T).

Como ya se ha comentado anteriormente, solamente para los gases se conocen ecuaciones de estado que describen su comportamiento en determinados intervalos de presión y temperatura. En el caso de líquidos o sólidos no se disponen de ecuaciones térmicas, por lo que la determinación de este coeficiente requiere de la experimentación. A este respecto, existe una información muy completa de los valores de $\alpha$ para distintas sustancias.

Al aumentar la temperatura, todos los sólidos se dilatan, es decir, el coeficiente $\alpha$ es positivo. Pero esta dilatación es muy pequeña, siendo así que el valor de $\alpha$ es del orden de $10^{-5}$ $ºC^{-1}$. En algunos sólidos, su valor es tan extremadamente pequeño, que sus dimensiones no se modifican prácticamente al variar la temperatura. Estos materiales, como el caso del invar, se utilizan, por ejemplo, en las piezas de mecanismos de relojería o en reguladores dilatométricos.

En muchas ocasiones, al estudiar la dilatación en los sólidos interesa la dilatación en una o dos dimensiones, definiéndose así el **coeficiente de dilatación lineal y superficial**. Es inmediato comprobar que para un sólido elástico, $\alpha$ es tres veces el coeficiente de dilatación lineal e igualmente el coeficiente superficial es dos veces el lineal.

Para los líquidos, por regla general, $\alpha$ es también positivo aunque bastante mayor que en los sólidos, del orden de $10^{-4}$ $K^{-1}$. No obstante existen algunas excepciones, entre las que se encuentra el importante caso del agua, que presentan algunas particularidades en su dilatación.

La figura 4.7 representa la variación del volumen del agua con la temperatura a 1 atm. En ella se observa que en el intervalo 0º C < t < 3,98 ºC, el coeficiente $\alpha$ es negativo, ya que efectivamente v disminuye al aumentar t. Es positivo para t > 3,98 ºC y presenta un valor nulo justamente a esa temperatura, a la que el agua tiene su máxima densidad. Precisamente, esta anómala dilatación del agua explica que no se hiele el fondo de los océanos, porque el agua a esa temperatura próxima a 4 ºC es la de mayor densidad y por lo tanto desciende hacia el fondo, según el principio de Arquímedes.

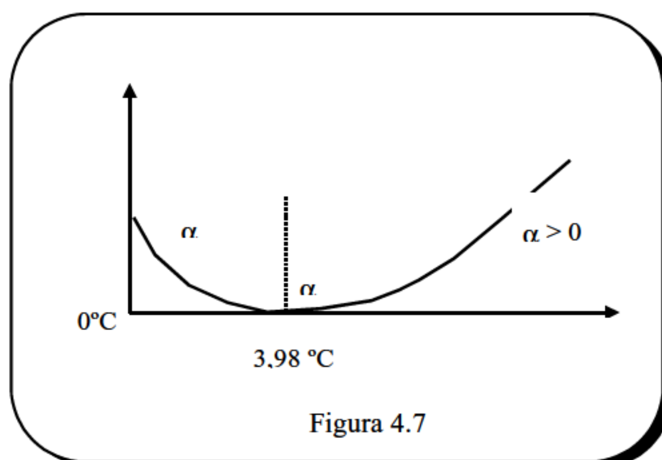



Figura 4.7

En el caso de los gases, los valores de α son más importantes y la dependencia respecto de P y T mucho más marcada. Para un gas ideal, se tiene:

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{Pv} = \frac{1}{T} \qquad (4.11)$$

## Coeficiente de compresibilidad isoterma, $k_T$.

Este coeficiente, al que designaremos con el símbolo $k_T$, representa la velocidad con que se modifica el volumen al variar la presión, manteniéndose constante la temperatura y por unidad de volumen. En todo sistema, las variaciones de presión y de volumen son de signos opuestos (estudiaremos que ésta es precisamente una de las condiciones de estabilidad) y por ello, al introducir el signo negativo en la definición, el coeficiente $k_T$ será siempre positivo. Así, pues,

$$k_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \qquad (4.12)$$

Para un sistema de desplazamiento X y fuerza generalizada Y, se tendría

$$k_T = -\frac{1}{X}\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_T \qquad (4.13)$$

El coeficiente $k_T$ así definido es otra variable termodinámica del sistema, función por tanto de las variables independientes elegidas, por ejemplo, $k_T$ (P,T). Se trata de una variable intensiva, siendo su ecuación de dimensiones la de la inversa de la presión, de modo que en el S.I su unidad será $m^2\ N^{-1}$.

Tanto para los sólidos como para los líquidos, $k_T$ es muy pequeño, del orden de $10^{-7}$ $atm^{-1}$ y su dependencia con la presión y temperatura es también muy pequeña, por lo que se suele trabajar con su valor medio en el intervalo considerado. Para los gases, su

valor es mucho mayor y depende además marcadamente del estado. En el caso de los gases ideales, a partir de la ecuación térmica, se obtiene:

$$k_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{-RT}{P^2}\right) = \frac{1}{P} \tag{4.14}$$

**Coeficiente piezométrico, β.**

Expresa la velocidad con que se modifica la presión al variar la temperatura y manteniéndose constante el volumen, por unidad de presión

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \tag{4.15}$$

y para un sistema de fuerza y desplazamiento generalizados Y, X, resulta

$$\beta = \frac{1}{Y}\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_X \tag{4.16}$$

Es una variable intensiva, cuyas dimensiones son las de la inversa de la temperatura. Se trata de un coeficiente muy poco utilizado y desde luego, experimentalmente es mucho más fácil medir los otros dos, por lo que los datos de que se dispone se refieren a ellos.

Naturalmente, estos tres coeficientes están relacionados entre sí, de forma que conociendo dos de ellos se puede determinar el tercero. Esto es así, porque las variables P,v,T satisfacen la ecuación térmica de estado y por lo tanto, han de cumplir la llamada relación triangular entre derivadas parciales, es decir:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -1$$

de forma que

$$P\beta = \frac{\alpha}{k_T} \tag{4.17}$$

### IV.7.1. CÁLCULO DE LA VARIACIÓN DE VOLUMEN EN FUNCION DE LOS COEFICIENTES TÉRMICOS.

Conociendo los coeficientes térmicos de un sistema, podemos determinar su ecuación térmica. En efecto, la diferencial total de la función v (P,T) es:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp = v\alpha\, dT - vk_T dp \qquad (4.18)$$

Esta diferencial representa el valor principal de la variación en la variable dependiente (en este caso v) cuando las variables independientes (en este caso P,T) varían en dT y dP. Es claro que integrando esta ecuación diferencial se obtiene una relación funcional entre P,v,T, que es precisamente la ecuación térmica de estado.

Intercambiando los papeles jugados por las variables, podemos obtener otras dos diferenciales totales

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T dv = p\beta\, dT - \frac{1}{v k_T} dv$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv = \frac{1}{p\beta} dP + \frac{1}{v\alpha} dv$$

y de forma compacta:

$$\begin{pmatrix} dP \\ dv \\ dT \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -\dfrac{1}{vk_T} & P\beta \\ -vk_T & 0 & v\alpha \\ \dfrac{1}{P\beta} & \dfrac{1}{v\alpha} & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} dP \\ dv \\ dT \end{pmatrix} \qquad (4.19)$$

Una vez obtenidas estas expresiones, vamos a desarrollar un ejemplo de cálculo de la variación de una variable en función de las variaciones de las otras dos, conocidos los coeficientes térmicos.

Supongamos un sistema que se encuentra en un cierto estado 1($P_1$,$T_1$) y queremos determinar la variación de volumen cuando alcanza el estado 2($P_2$,$T_2$). De acuerdo con la diferencial total (4.18), podemos escribir,

$$\int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha(P,T)\, dT - \int_{P_1}^{P_2} k_T(P,T)\, dP \qquad (4.20)$$

Puesto que el volumen es una variable termodinámica, la variación de v entre los estados 1 y 2 es la misma, cualquiera que sea el camino de integración que elijamos. En principio, es posible que el proceso experimentado por el sistema entre los estados 1 y 2 no sea cuasiestático, por lo que no podremos calcular la variación de volumen a lo largo de esa serie de estados intermedios, que no son de equilibrio. Pero bastará considerar cualquier proceso cuasiestático, cualquier sucesión de estados de equilibrio, que lleve al sistema del estado 1 al estado 2.

Ese proceso cuasiestático estará caracterizado por una cierta ecuación, que denominaremos ecuación del proceso, y que indica cómo varía una variable conforme se modifica la otra a lo largo del proceso. Supongamos que el proceso elegido tiene por ecuación P=P (T), o en función de P, T=T(P). Sustituyendo esta ecuación en (4.20), se obtiene:

$$\ln\frac{v_2}{v_1} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha\left[P\,(T), T\right]\, dT - \int_{p_1}^{p_2} k_T\left[P, T\,(P)\right] dP$$

Puesto que cualquiera que sea el proceso cuasiestático auxiliar elegido, el resultado que vamos a obtener es necesariamente el mismo, es lógico elegir el camino de integración más sencillo. Así, en este ejemplo, lo más fácil será realizar la integración a lo largo de la isobara $P_l$ hasta llegar a la temperatura $T_2$ y después, a lo largo de la isoterma $T_2$ hasta alcanzar el estado 2; o bien, la isoterma $T_1$ hasta llegar a la presión $P_2$ , y a continuación, la isobara $P_2$ hasta el estado 2.

En efecto, a lo largo de la isoterma, dT = 0 y sólo habrá que preocuparse de la segunda integral donde T = Cte, mientras que a lo largo de la isobara, dP= 0 , luego sólo hay que calcular la primera integral en la que además, P = cte.

Así, considerando el camino isobara $P_l$ - isoterma $T_2$, se tiene:

$$\ln\frac{v_2}{v_1} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha(P_1, T)\, dT - \int_{P_1}^{P_2} k_T\,(P, T_2)\, dP$$

Si la presión de los estados 1 y 2 fuera la misma, entonces:

$$v_2 = v_1 \exp\left[\int_{T_1}^{T_2} \alpha(P_1, T)\, dT\right] = v_1 \exp\left[\,\overline{\alpha}\,(T_2 - T_1)\,\right]$$

donde $\overline{\alpha}$ es el valor medio del coeficiente de dilatación entre $T_1$ y $T_2$.

Si la variación del volumen es pequeña, haciendo un desarrollo en serie de Mac-Laurin de la exponencial y considerando solamente el primer término del desarrollo, se tiene:

$$v_2 = v_1\left[\,1 + \overline{\alpha}\,(T_2 - T_1)\right]$$

que es la ecuación que se suele presentar en los textos de Física General al estudiar la dilatación de sólidos y líquidos.

## IV.8 DIAGRAMAS BIDIMENSIONALES.

Los diagramas tridimensionales P-v-T son de un indudable interés, ya que permiten visualizar los estados correspondientes a las tres fases distintas en que puede encontrarse una sustancia pura , permitiéndonos así hacernos una clara idea del comportamiento de esa sustancia en el conjunto de sus estados de equilibrio.

No obstante, debido a las dificultades inherentes a su elaboración los diagramas tridimensionales no son utilizados, de forma que para el análisis termodinámico de las sustancias puras es más conveniente disponer de diagramas bidimensionales, que son en definitiva las proyecciones de la superficie lugar geométrico de los estados de equilibrio sobre los planos coordenados P-v, P-T y v-T .

### IV.8.1. DIAGRAMAS P-T .

Consideremos en primer lugar el diagrama P-T, es decir, la proyección de la superficie de la figura 4.5 sobre el plano de coordenadas P y T. Puesto que las zonas de la superficie que representan dos fases en equilibrio son regladas, al proyectarse sobre el plano P-T aparecen como líneas.

La figura 4.8 representa un diagrama de fases P-T típico. Como acabamos de decir, todos los estados bifásicos sólido-líquido se representan en este diagrama mediante una línea, S-L, que a su vez corresponde a la línea de solidificación y a la de fusión.

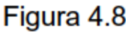



Figura 4.8

Igualmente, la curva límite inferior coincide con la curva límite superior, línea L-V, que a su vez representa todos los posibles estados bifásicos, de equilibrio líquido-vapor. La línea S-V representa los estados bifásicos sólido-líquido, además de la línea de sublimación y de desublimación.

Por último, la línea triple se proyecta en este diagrama según un punto, PT, y de ahí el nombre de punto triple con el que se conoce al sistema formado por las tres fases en equilibrio. En cuanto a los estados correspondientes a la fase sólida, líquida, vapor y gas, se representan mediante las porciones de superficie donde aparecen las letras S, L, V, y G respectivamente.

La distinción entre vapor y gas es tal vez innecesaria y desde luego puramente convencional. A la zona de estados situados por debajo de la línea de desublimación, S-V, y de la curva límite superior, L-V, y a la izquierda de la isoterma crítica, se denomina **vapor**, en tanto que **gas** son los estados situados a la derecha de esa isoterma que pasa por el punto crítico C. Así pues, mientras que un vapor puede licuarse por compresión isoterma, este cambio de fase manteniendo la temperatura constante no es posible en el caso de un gas.

Tal y como hemos comentado anteriormente y se observa claramente al considerar el diagrama P-T, para cada temperatura existe una presión a la cual las fases líquida y vapor coexisten en equilibrio. Es lo que denominábamos presión de vapor. Consideraciones similares pueden hacerse para el equilibrio sólido-vapor, según veremos más adelante. En la figura 4.8 se aprecia que las pendientes de las curvas de presión de vapor, tanto para la evaporación como la sublimación son positivas, esto es

$$\left.\frac{dP}{dT}\right]_{vap} > 0 \quad ; \quad \left.\frac{dP}{dT}\right]_{sub} > 0 \qquad (4.21)$$

Como ya se estudiará en una lección posterior, esto es una consecuencia necesaria del hecho de que el volumen específico del vapor es mayor que el del líquido o el sólido en equilibrio con él. Por otra parte, para una sustancia de comportamiento normal, como es la que corresponde al diagrama considerado, se verifica igualmente que la línea de fusión tiene pendiente positiva

$$\left.\frac{dP}{dT}\right]_{fus} > 0 \qquad (4.22)$$

Ocurre sin embargo que para sustancias de comportamiento anómalo, entre las que se encuentra el agua, esa pendiente es negativa.

En la figura 4.8 se representan también las líneas isócoras. Tal y como se observa, estas líneas presentan un punto anguloso al penetrar en la zona correspondiente a los equilibrios de fases. En la fase sólida o líquida, las isócoras tienen una pendiente mucho mayor que en la fase de vapor o gas, lo cual simplemente indica que el coeficiente piezométrico de los sólidos o líquidos es mucho mayor que para los gases.

Por otra parte, observando el diagrama se advierte que la curvatura de las isócoras se modifica a partir de la isócora crítica $v_c$; para las isócoras subcríticas $v < v_c$, se tiene que $(\partial^2 P/\partial T^2)_v > 0$, mientras que en las supercríticas $v > v_c$, se cumple que $(\partial^2 P/\partial T^2)_v < 0$. Además, la curvatura de las isócoras en la fase de líquido o sólido es mucho menor que en la fase de gas.

## IV.8.2. DIAGRAMAS P-V

Hay algunos aspectos de la superficie lugar geométrico de los estados de equilibrio que quedan enmascarados al realizar la proyección sobre el plano de coordenadas P y T. Resultan por ello de un gran interés los diagramas P-v, tal como el que se muestra en la figura 4.9.

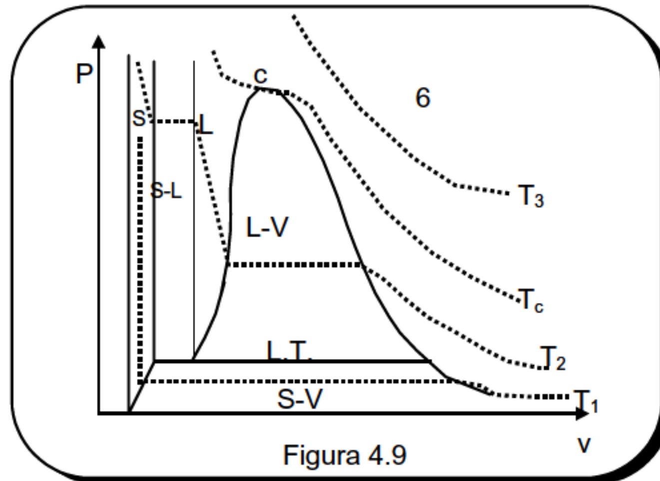



Figura 4.9

En él se representan tres isotermas, además de la isoterma crítica $T_c$: una correspondiente a una temperatura inferior a la del punto triple $T_1$, otra $T_2$ por debajo de la isoterma crítica y una isoterma supercrítica, $T_3$.

Claramente se aprecia que para especificar el estado de equilibrio cuando el sistema se encuentra en una sola fase, es necesario indicar el valor de dos variables, bien sea (P,T), (P,v) o (v,T).

Sin embargo, cuando coexisten dos fases, los valores de la presión y la temperatura no son independientes, de forma que una vez especificada la presión está definida la temperatura y a la inversa. Hemos ya definido los **grados de libertad** de un sistema como el número de variables intensivas necesarias para especificar su estado de equilibrio. Es claro que una sustancia pura homogénea presenta dos grados de libertad, mientras que si consiste en dos fases en equilibrio, el número de grados de libertad es solamente uno.

Utilizando esta terminología, se puede afirmar que una sustancia pura en su punto triple tiene cero grados de libertad, ya que su estado intensivo es descrito mediante un único par de valores $P_{PT}$ y $T_{PT}$, valores numéricos que están determinados por la naturaleza química de la sustancia. Así, en el caso del agua:

$$P_{PT} = (\,0{,}006108 \pm 0{,}000006)\ \text{bar}$$

$$T_{PT} = 273{,}16\ \text{K}$$

Como ya se dijo en una lección anterior, no se dispone de la ecuación térmica de estado que sea válida para un sistema dado en todo el intervalo de presiones y temperaturas. Los datos termodinámicos se obtienen generalmente por vía

experimental y se presentan en forma de tablas. En aquella zona de estados en la que el sistema se encuentra en una sola fase, son necesarias dos variables intensivas para especificar el estado y por consiguiente, las tablas termodinámicas tendrán una doble entrada, con los valores de P y T generalmente, según se muestra a continuación.

| | $P = P_1$ | | |
|---|---|---|---|
| | v | u | |
| $T_1$ | - | - | |
| $T_2$ | - | - | |
| $T_3$ | - | - | |

Ahora bien, en las zonas bifásicas, una sola variable intensiva es suficiente para especificar el estado, por lo que se entrará a las tablas bien con el valor de P o de T.

Así, una tabla de líquido saturado tiene el aspecto siguiente:

| T | $P_s$ | $v^l$ | $v^v$ | $u^l$ | $u^v$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_1$ | $P_1$ | - | - | - | - | |
| $T_2$ | $P_2$ | - | - | - | - | |

Para la mayor parte de las aplicaciones que se estudian en la Termodinámica Técnica, solamente va a tener interés representar la zona de estados correspondiente al líquido, vapor y gas, así como el vapor húmedo. Es por ello que los diagramas P-v que utilizaremos tienen el aspecto de la figura 4.10.

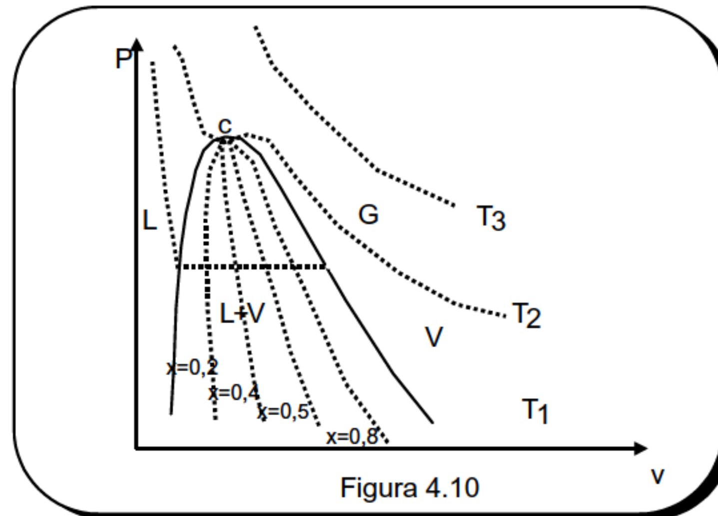


Figura 4.10

Decíamos anteriormente que cuando se está trabajando con un vapor húmedo, será necesario conocer la proporción de vapor (y por tanto de líquido) y para ello, se utiliza lo que se denomina el título del vapor. Es claro que definido el estado mediante el valor de la presión o temperatura y conocido el título, podremos determinar el valor de cualquier variable termodinámica específica de ese vapor húmedo, de forma que multiplicando por la masa total obtendremos el valor de la variable extensiva correspondiente.

Resulta por ello muy útil tener dibujadas en un diagrama P-v las líneas de título constante. Teniendo en cuenta la relación (4.4), se puede escribir:

$$x = \frac{v - v^l}{v^v - v^l} \quad ; \quad \frac{v - v^l}{v^v - v} = \frac{x}{1 - x}$$

Esta expresión, conocida como la **ley de Habel**, permite trazar las líneas de título constante. En efecto, una simple interpretación geométrica nos dice que el punto que representa el estado de vapor húmedo divide al segmento de isobara (isoterma) comprendido dentro de la curva de campana en partes proporcionales a las cantidades de vapor saturado y líquido saturado. Todas las líneas de título constante pasan naturalmente por el punto crítico y las líneas de título x = 0 y x = 1 son respectivamente la línea de vaporización y condensación respectivamente, ver figura 4.10.

Por último, es interesante destacar que la pendiente de las isotermas en este diagrama es proporcional a la inversa del coeficiente de compresibilidad isotermo. En la figura 4.11. se representa el valor absoluto de esa pendiente para tres isotermas: una subcrítica $T_1$, < $T_c$, la isoterma crítica $T_c$ y una isoterma supercrítica $T_2 > T_c$.

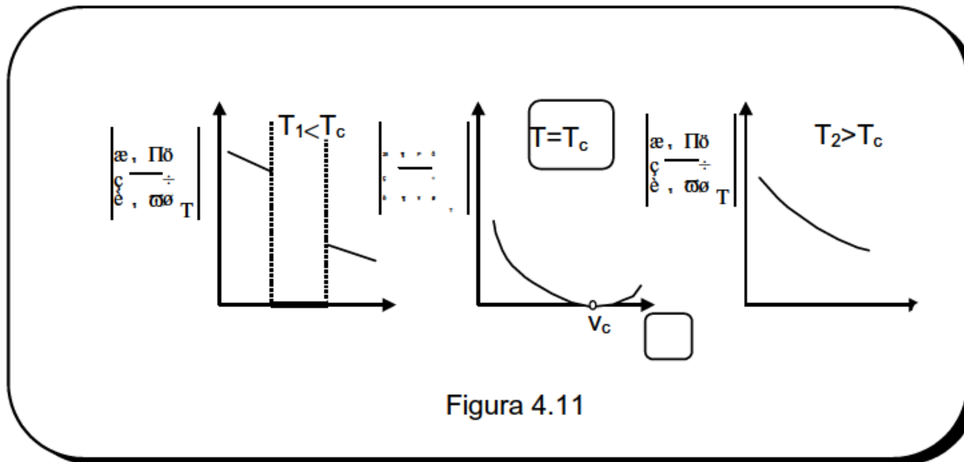



Figura 4.11

Se aprecia que en la zona de vapor, el valor de esa pendiente es mucho menor que en la de líquido; ello significa que el vapor tiene un coeficiente de compresibilidad isotermo mucho mayor que el líquido.

### IV.8.3. DIAGRAMAS V-T.

Este tipo de diagramas es mucho menos utilizado que los dos anteriores. La figura 4.12 representa un diagrama v-T de la zona de estados líquidos, de vapor y vapor húmedo. La pendiente de las isobaras, $(\partial v/\partial T)_p$, es como se ve proporcional al coeficiente de dilatación isobárica.

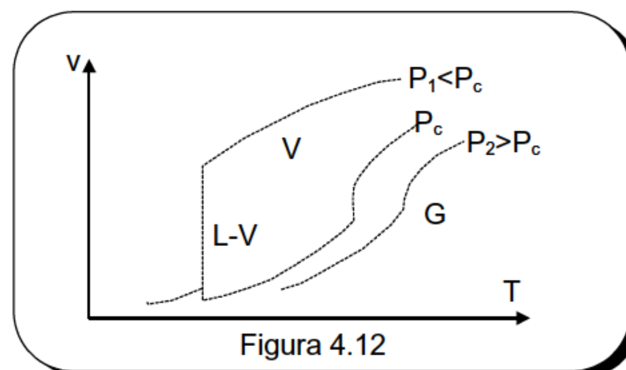



Figura 4.12

La figura 4.13 representa la pendiente de tres isobaras: una isóbara subcrítica $P_1$, la isobara crítica $P_c$ y otra supercrítica $P_2 > P_c$ . Se observa que para la isóbara subcrítica, su pendiente en la fase de vapor es mucho mayor que en la fase líquida. Para la isobara supercrítica se aprecia igualmente que en las zonas en que v es pequeño, la pendiente es también pequeña y aumenta con v. En el punto crítico esa pendiente se hace infinita y además se produce un cambio de curvatura, de forma que:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^C = \infty \qquad \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P^C = 0 \tag{4.23}$$

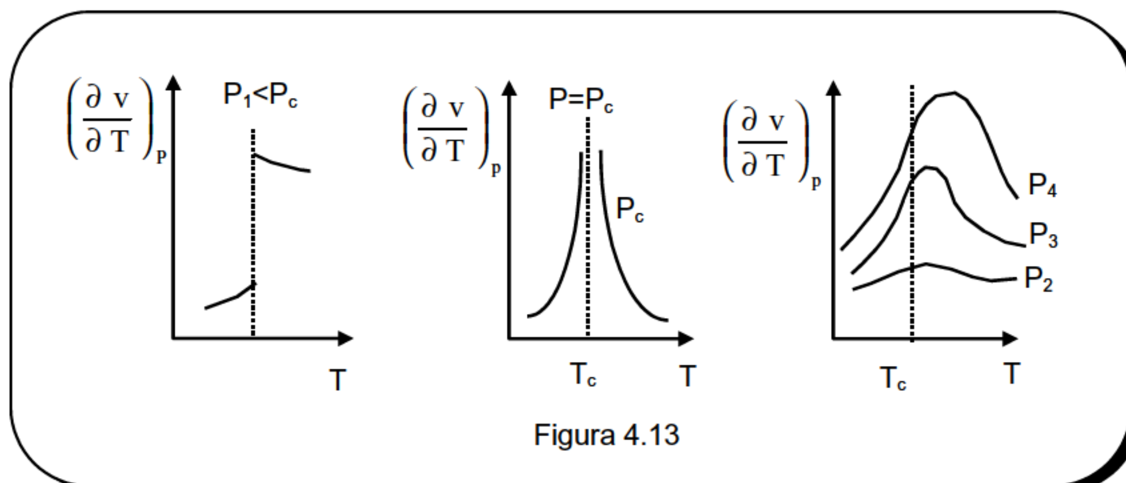


Figura 4.13

## IV.9 PUNTO CRÍTICO.

Hemos visto anteriormente cómo conforme se aumenta la presión a la cual se produce la evaporación de una sustancia, la variación v''- v' en el volumen específico producido por la transición de fase disminuye, hasta que finalmente se alcanza una presión a la cual esa variación se anula. Para ese valor de la presión, a la que se conoce como **presión crítica**, las dos líneas de líquido saturado y vapor saturado se juntan, ya que la diferencia entre el volumen específico del vapor y del líquido ha desaparecido.

Ese punto del diagrama de fases en el cual se juntan la curva límite inferior y superior se denomina **punto crítico**. Así pues, cuando un líquido se calienta a una presión que excede a la crítica, ya no se separa en dos fases distintas y por consiguiente, en ningún momento su temperatura permanece constante siendo constante la presión.

Las **constantes críticas**, esto es, la presión en el punto crítico $P_c$ , el volumen crítico $v_c$ y la temperatura crítica $T_c$, han sido determinadas por vía experimental para la inmensa mayoría de las sustancias conocidas. La tabla 4.2 recoge los valores de esas constantes críticas para algunas sustancias de gran interés. Los valores de la presión crítica oscilan entre 2,27 atm para el helio, hasta 1.062,92 atm para el mercurio. Igualmente, el rango de valores de la temperatura crítica está comprendido entre 5,20 K para el helio y los 1.733,15 K para el mercurio.

Las medidas efectuadas nos permiten afirmar que todas las sustancias conocidas presentan un punto crítico. Podemos igualmente preguntarnos si los bordes de la superficie sólido-líquido se aproximan entre sí como los de la superficie líquido-vapor, y

en definitiva, si existe también otro punto crítico donde se cortaría la línea de fusión con la de solidificación.

Pues bien, un punto tal no ha sido observado, es decir, que fijados unos ciertos valores de la presión y temperatura, existe siempre una diferencia finita entre las densidades de la fase sólida y líquida. Naturalmente, esto no excluye la posibilidad de que tal punto crítico se encuentre a presiones extremadamente elevadas, pero hasta la fecha no se ha encontrado para ninguna sustancia.

***Tabla 4.2***

***Constantes críticas de diversas sustancias***

| Sustancia | Presión crítica ($Kp/cm^2$) | Temperatura crítica (ºC) | Volumen crítico ($dm^3/kg$) |
|---|---|---|---|
| Mercurio (Hg) | 1077 | 1460 | 0,2 |
| Agua ($H_2O$) | 225,65 | 374,15 | 3,18 |
| Benceno ($C_6H_6$) | 50,2 | 289,5 | 3,33 |
| Butano ($C_4H_{10}$) | 38,7 | 152,01 | 4,39 |
| Propano ($C_3H_8$) | 43,4 | 16,80 | 4,55 |
| Etano ($C_2H_6$) | 49,8 | 32,27 | 4,93 |
| Dioxido de Carbono ($CO_2$) | 75,3 | 31,04 | 2,14 |
| Metano ($CH_4$) | 47,3 | -82 1 | 6,17 |
| Oxigeno ($O_2$) | 51,8 | -118 38 | 2,44 |
| Nitrógeno ($N_2$) | 34,7 | -146,9 | 3,22 |
| Hidrógeno ($H_2$) | 13,2 | -239,92 | 32,2 |

Observando el diagrama P-v de la figura 4.10 se aprecia que la isoterma crítica presenta un punto de inflexión con una pendiente horizontal en el punto crítico; estas dos condiciones pueden ser descritas analíticamente mediante las dos ecuaciones simultáneas siguientes:

$$\left(\frac{\partial\ P}{\partial\ v}\right)_T^C = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial\ v^2}\right)_T^C = 0 \tag{4.24}$$

En el diagrama se aprecia igualmente que cuando un gas es comprimido isotérmicamente, su volumen disminuye de forma progresiva, siendo así que las isotermas próximas a la crítica presentan dos puntos de inflexión Conforme el valor de la temperatura aumenta, las isotermas presentan un aspecto que se aproxima cada vez más a la forma hiperbólica característica del gas ideal.

Por el contrario, cuando un vapor se comprime a temperatura constante, la presión aumenta siguiendo aproximadamente una hipérbola, sobre todo cuando la temperatura está muy alejada de la del punto crítico y la presión es baja. Cuando la presión alcanza el valor de saturación correspondiente a esa temperatura, el vapor se hace saturado y una compresión posterior iniciaría el proceso de licuación. Si la presión es muy inferior a la crítica, el comportamiento del vapor se aproxima mucho al de gas ideal y esto es así para todas las sustancias.

Hemos dicho anteriormente que la distinción entre gas y vapor es puramente convencional. Igualmente, la figura 4.14 nos pone de manifiesto la artificialidad de la distinción entre líquido y gas o vapor. En efecto, se puede obtener gas a alta presión y temperatura comprimiendo el líquido en una bomba (aproximadamente a volumen

constante) hasta una presión supercrítica, proceso a-b, y calentando posteriormente a presión constante hasta alcanzar el estado final deseado, proceso b-c.

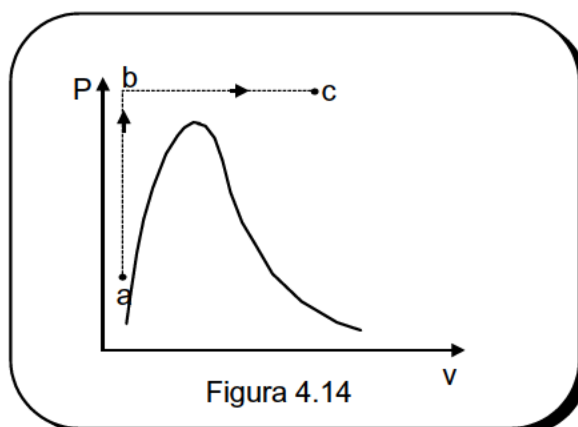


Figura 4.14

Hemos así transformado el líquido en gas sin haber separado en ningún momento las dos fases. Es por tanto posible pasar del estado líquido al de gas o vapor sin que tenga lugar el proceso de vaporización, es decir, de manera que las propiedades de la sustancia varíen de forma continua. En definitiva, no existe un criterio objetivo que permita trazar una línea divisoria que separe la porción de superficie P-v-T que denominamos líquido de la que denominamos vapor o gas. De una forma convencional, a la región de estados comprendida entre la isoterma crítica y la línea de solidificación se le denomina región de estados del líquido.

Existen ciertas imprecisiones en el conocimiento de la región crítica, debido precisamente a las dificultades experimentales que se presentan en esa zona de estados. Así, algunos investigadores consideran que la curva límite no alcanza un máximo en el punto crítico, sino que presenta un segmento horizontal de longitud finita.

Esas dificultades experimentales a que antes aludíamos son consecuencia de la existencia del punto de inflexión horizontal, de forma que un cambio de la presión muy pequeño en el punto crítico origina una gran variación en la densidad. De esta manera, cuando las condiciones se mantienen próximas a las del punto crítico, el fluido contenido en un recipiente tiene tendencia a estar estratificado, debido a las pequeñas variaciones en la presión hidrostática, de forma que resulta sumamente difícil mantenerlo en un estado termodinámico uniforme.

Para finalizar, vamos a hacer una serie de consideraciones sobre el proceso de vaporización a volumen constante de un vapor húmedo. Supongamos que inicialmente se trata de un vapor húmedo cuyo volumen específico es superior al del punto crítico, punto 1 de la figura 4.15 y situado en un recipiente cerrado de paredes rígidas. Si se suministra calor al vapor éste acaba evaporándose totalmente, punto a, y si la cesión de calor continua, se alcanzarían estados de vapor, tales como el b. La figura 4.16 representa esquemáticamente cómo el nivel del líquido descendería progresivamente y finalmente se tendría vapor seco.

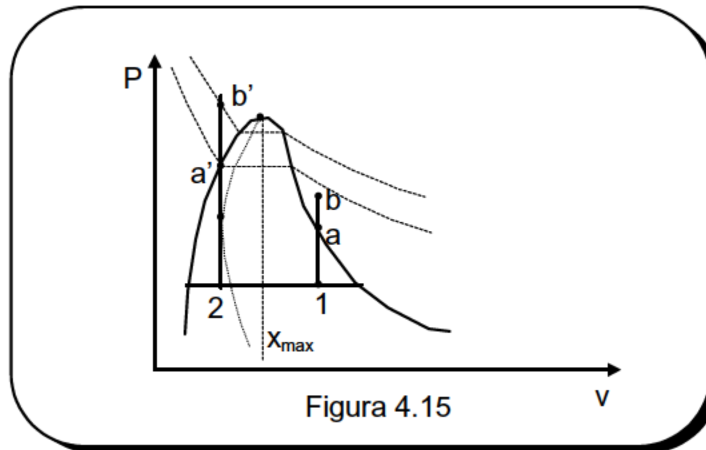



Figura 4.15

Por el contrario, si el volumen específico del vapor húmedo inicial es inferior a $v_c$ , punto 2, el proceso es completamente diferente. Inicialmente el título del vapor aumenta hasta alcanzar un valor máximo $x_{max}$. Si se continua suministrando calor, el título disminuye y el sistema se transforma en líquido saturado en el punto a'. Si la cesión de calor prosigue, se produce un rápido y peligroso aumento de presión, debido a la gran pendiente de las isotermas en la zona líquida, punto b'. El desplazamiento del nivel del líquido en el depósito se muestra en la figura 4.16.

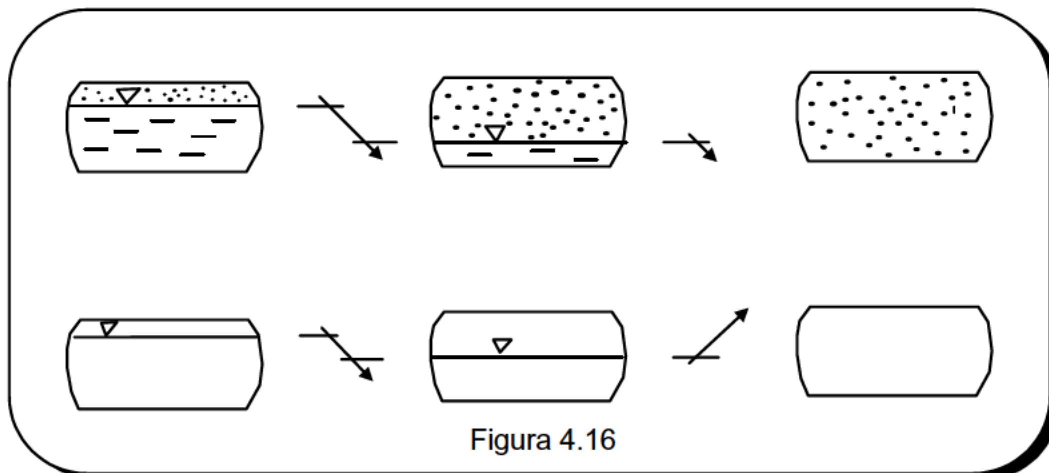


Figura 4.16

Estas consideraciones son importantes para un buen funcionamiento de las calderas. En efecto, cuando se arranca una caldera todas las válvulas de salida están cerradas y el sistema bifásico contenido experimenta un proceso de calefacción isócoro. Generalmente, el depósito está lleno con una gran cantidad de agua, lo que corresponde a un valor del título muy bajo, de modo que $v < v_c$ . Existe por tanto el peligro de que la caldera explote, debido a la gran presión que se puede crear en ella.

Si la cantidad de agua en la caldera es pequeña, lo que corresponde a. un elevado valor del título, se puede evaporar toda el agua y entonces existe el peligro de que se alcancen temperaturas excesivas y la caldera se deteriore. Por estas razones, es fundamental controlar el nivel superior e inferior del agua y parar automáticamente los quemadores cuando se alcance un nivel máximo o mínimo previamente fijado.

## IV.10 FUSIÓN Y SUBLIMACIÓN.

El proceso de fusión, esto es, la transformación de la fase sólida a líquida a presión constante es esencialmente equivalente al proceso de vaporización descrito en la sección IV.4. A presión constante, la temperatura de un sistema formado por dos fases sólida y líquida permanece igualmente constante.

A excepción de algunas sustancias como el agua, cuyas particularidades serán comentadas al final de esta lección, para la inmensa mayoría de las sustancias denominadas normales, la fase líquida tiene un volumen específico mayor que la sólida. Por otra parte, la curva de fusión tiene un aspecto similar a la de vaporización, con la diferencia de que la variación de volumen de sólido a líquido saturado es mucho menor que la variación de volumen experimentado en la vaporización.

Además, al aumentar la presión, el volumen específico del sólido y del líquido saturado disminuyen muy ligeramente, de forma que en un diagrama P-v, las líneas de fusión y solidificación son prácticamente verticales, aunque con una ligera pendiente hacia la izquierda.

En la región de coexistencia de las dos fases sólido y líquido, la presión y temperatura están relacionadas según una ecuación:

$$\phi^{f}\left(P,T\right)=0 \qquad (4.25)$$

que es la ecuación de la línea en que coinciden las líneas de fusión y solidificación en un diagrama P -T.

Así pues, para cada presión existe una temperatura a la cual coexisten las dos fases en equilibrio; esa temperatura a la que se produce el cambio de estado se denomina **temperatura de fusión (o de solidificación)**.

En realidad, son las sustancias de estructura cristalina las que presentan una determinada temperatura de fusión a cada presión. Las sustancias amorfas, como los vidrios o resinas, no tienen una temperatura de fusión bien definida, sino que pasan del estado sólido al líquido en un cierto intervalo de temperaturas y se hacen pastosas antes de fundirse.

Del diagrama P-v-T se observa que para las sustancias normales, que se dilatan al licuarse, la temperatura de fusión aumenta con la presión, mientras que en una sustancia anómala como es el agua, el punto de fusión se desplaza hacia temperaturas inferiores conforme la presión aumenta, fenómeno conocido con el nombre de **depresión del punto de fusión.**

El calor requerido para fundir la unidad de masa de sólido, a temperatura y presión constantes, se denomina **calor latente o entalpía de fusión** y es:

$$l_f = h^l - h^s \qquad (4.26)$$

donde $h^l$ es la entalpía específica del líquido en la línea de solidificación y $h^s$ la del sólido en equilibrio.

Cuando un sólido se calienta isobáricamente a una presión inferior a la del punto triple, no funde sino que se transforma directamente en vapor. Este proceso se conoce con el nombre de **sublimación**. Durante la sublimación, el sistema consiste en dos fases, sólido y vapor en equilibrio termodinámico, siendo su comportamiento similar al de otros sistemas bifásicos. Así, presentará un solo grado de libertad y será necesario conocer además una variable extensiva, frecuentemente la relación másica de vapor a sólido, para una especificación completa del sistema.

En esa zona bifásica, la presión y temperatura están ligadas según una función que es la ecuación de la línea de sublimación,

$$\phi^s(P,T)=0 \tag{4.17}$$

Cuando el sólido está en presencia de una atmósfera inerte, la sublimación tiene lugar hasta que la presión parcial del vapor en esa atmósfera coincide con la presión de sublimación correspondiente a la temperatura considerada.

La presión de vapor de un sólido es función de la naturaleza de la sustancia y según hemos dicho, de la temperatura, aumentando con ésta. Algunos sólidos son lo suficientemente volátiles como para producir una presión de vapor mesurable, incluso a temperaturas ordinarias. Los olores característicos de algunos perfumes sólidos o sustancias como el iodo, son prueba de que tiene una presión de vapor apreciable a la temperatura ambiental.

La figura 4.17 representa un diagrama P-T del bióxido de carbono. En ella se aprecia que a la presión de 1 atm, el $CO_2$ puede encontrase bien en fase sólida, bien como vapor. Una de las ventajas de la denominada "nieve carbónica" estriba precisamente en que al sublimarse no deja residuo.

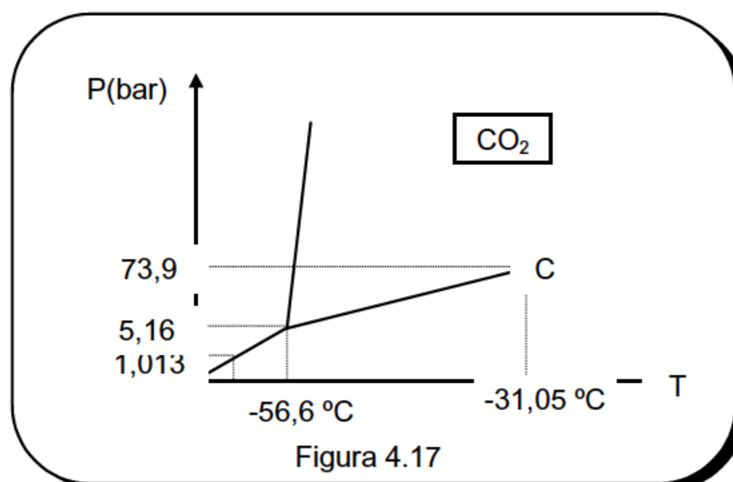


Figura 4.17

Por último, se denomina **entalpia de sublimación** el calor que es necesario aportar para sublimar la unidad de masa de sólido. Evidentemente

$$l_s = h^v - h^s \qquad (4.28)$$

siendo $h^v$ la entalpía del vapor y $h^s$ la del sólido en equilibrio. Esta entalpia de sublimación es desde luego función de la temperatura.

## IV.11 PUNTO TRIPLE.

Si vamos disminuyendo la presión a la que tiene lugar el proceso de fusión, ocurre que el volumen específico del líquido saturado que está en equilibrio con el sólido se aproxima cada vez más al del líquido que está en equilibrio con su vapor. Finalmente se alcanza un valor de la presión, $P_{PT}$, diferente para cada sustancia, al cual corresponde una temperatura, $T_{PT}$, también característica de cada sustancia, para la cual esos dos volúmenes específicos del líquido se hacen iguales y por tanto, se trata del mismo estado.

Esto significa que a esa presión, $P_{PT}$, y temperatura, $T_{PT}$, el líquido está en equilibrio con el sólido y el vapor. En definitiva, las tres fases coexisten en equilibrio, siendo su presión y temperatura iguales. Se dice entonces que la sustancia se encuentra en el **punto triple**.

Cuando una sustancia se encuentra en su punto triple, el estado intensivo está perfectamente definido, de manera que el número de grados de libertad del sistema es cero. Asimismo, los volúmenes específicos del sólido, líquido y vapor tiene unos valores determinados.

Si se cede o extrae calor de un sistema en su punto triple, variarán las masas relativas de las tres fases presentes pero no su temperatura ni presión, siempre que como decimos estén presentes las tres. Este hecho explica la utilidad de los puntos triples en Termometría, así como la adopción del punto triple del agua en la definición de la escala de temperatura Kelvin.

Si se quiere dar una descripción termodinámica completa de un sistema en su punto triple, será necesario además conocer, por ejemplo, las relaciones másicas de sólido, líquido y vapor. Así, siendo m la masa total, se tiene:

$$\frac{m^s}{m} + \frac{m^l}{m} + \frac{m^v}{m} = 1$$

El volumen específico del sistema será evidentemente

$$v = \frac{m^s}{m} v^s + \frac{m^l}{m} v^l + \frac{m^v}{m} v^v \qquad (4.29)$$

y la entalpía específica:

$$h = \frac{m^s}{m} h^s + \frac{m^l}{m} h^l + \frac{m^v}{m} h^v \qquad (4.30)$$

etc. Es claro que para describir de forma completa el estado del punto triple, en lugar de dos fracciones másicas, se puede igualmente utilizar dos variables extensivas o específicas, por ejemplo v y h.

Todas las sustancias conocidas presentan un punto triple en el cual los tres estados de agregación están en equilibrio, con la excepción del helio que tiene unas propiedades muy peculiares. La tabla 4.3 recoge los valores de la presión y temperatura del punto triple de diversas sustancias de interés.

***Tabla 4.3***

***Punto triple de diversas sustancias***

| Sustancia | $T_{PT}$ (K) | $P_{PT}$ (mm Hg) |
|---|---|---|
| Hidrógeno ($H_2$) | 13,84 | 52,8 |
| Oxígeno ($O_2$) | 54,36 | 1,14 |
| Monóxido de carbono (CO) | 68,10 | 115,3 |
| Etano ($C_2H_6$) | 89,89 | 0,006 |
| Metano ($CH_4$) | 90,66 | 87,7 |
| Amoniaco ($NH_3$) | 195,40 | 45,57 |
| Dióxido de carbono ($C0_2$) | 216,55 | 3885,1 |
| Mercurio (Hg) | 234,28 | $2,3 \times 10^{-6}$ |
| Agua ($H_2O$) | 273,16 | 4, 587 |
| Platino (Pt) | 2045 | $1,5 \times 10^{-4}$ |

## IV.12 POLIFORMISMO.

En los diagramas de fases hasta ahora considerados, suponíamos que la sustancia tenía en fase sólida una sola estructura cristalina. No obstante, existen diversas sustancias que presentan el fenómeno denominado **poliformismo**, consistente en que pueden existir diferentes estructuras cristalinas.

La figura 4.18 representa el diagrama P-T del azufre. En él se distinguen dos formas cristalinas para el azufre: rómbico y monoclínico. Ambas estructuras cristalinas presentan una **línea de transición**, a lo largo de la cual pueden coexistir en equilibrio, mientras que por encima o debajo de esa línea solamente una forma o la otra es estable.

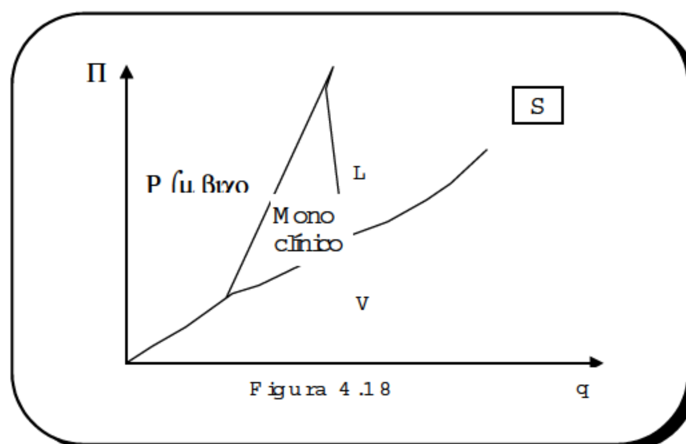


Figura 4.18

La temperatura de transición resulta así semejante al punto de fusión de un sólido y por otra parte, el **calor latente de transición** es igualmente análogo a otros tipos de calor latente que ya hemos considerado.

Además del azufre, existen otras sustancias que se separan en formas cristalinas diversas según sea la presión, como es el caso del agua. En la figura 4.19 se indican los estados de equilibrio del hielo, deducidos de los trabajos de G. Tommann y P.W. Bridgman. Asimismo, en la tabla adjunta se indican los valores de la presión y temperatura de los puntos triples.

| | P (atm) | T(°C) |
|---|---|---|
| F | 2045 | -22 |
| G | 2100 | -34,7 |
| H | 3400 | -24,3 |
| J | 3420 | -17 |
| K | 6175 | 0,16 |
| L | 22400 | 81,6 |

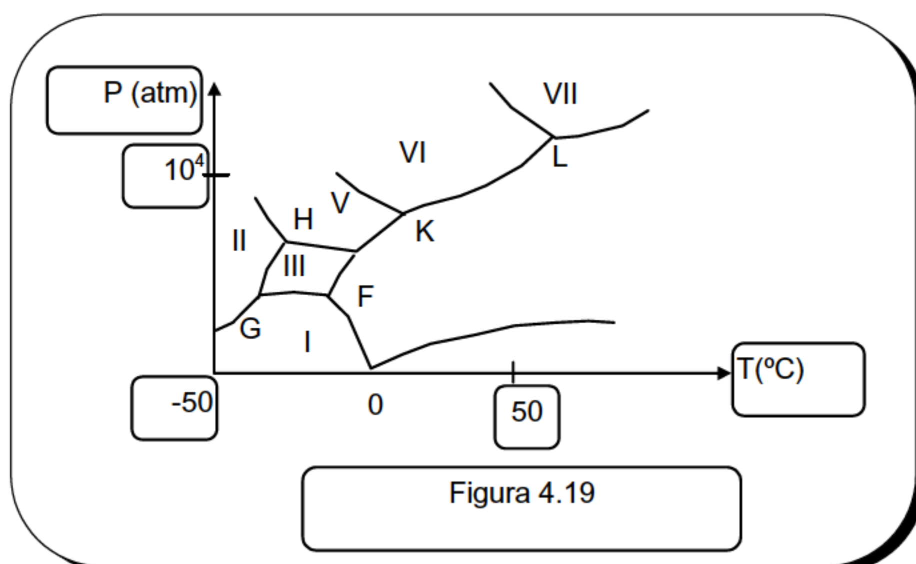


Figura 4.19

## IV.13 ESTADOS METAESTABLES.

El proceso de vaporización y el proceso inverso de condensación no siempre tienen lugar de la forma en que se ha descrito en esta lección. Cuando se enfría un vapor sometido a cierta agitación o en presencia de partículas extrañas, tales como polvo, partículas ionizantes, etc, comienza a condensar cuando la presión y temperatura alcanzan simultáneamente los valores correspondientes a la curva de presión de vapor. Si se examina el proceso en detalle, se observa que la condensación se inicia alrededor de esas partículas extrañas, que actúan así como núcleos de condensación.

Ahora bien, si se eliminan todas esas partículas extrañas y se efectúa el proceso de forma rápida y sin agitación, se observa que el sistema presenta una cierta resistencia a condensar y permanece en fase de vapor para unas condiciones a las que ya debería haberse producido la separación entre las fases líquido y vapor.

Consideremos la figura 4.20. Si comprimimos vapor a la temperatura constante T , la condensación debería comenzar al alcanzarse la presión de saturación correspondiente $P_a$, en el estado **a** de la curva de vapor. Si se continua comprimiendo, se efectuaría la condensación a presión y temperatura constantes a lo largo de la línea $\overline{ab}$ .

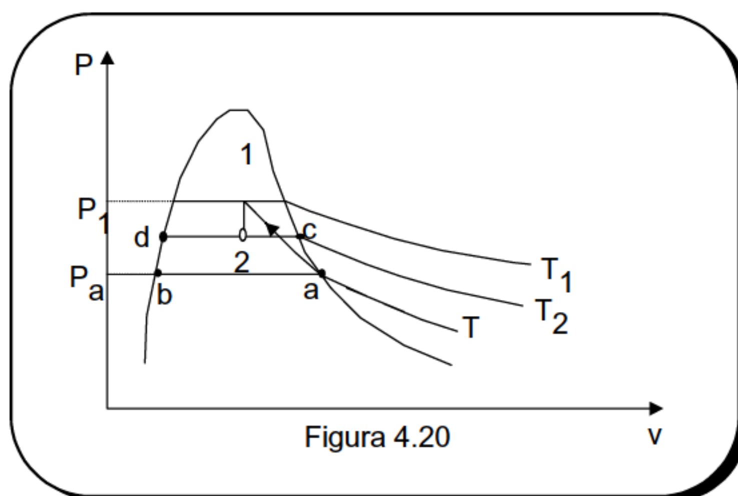


Figura 4.20

Sin embargo, en las circunstancias anteriormente comentadas, el vapor no condensa, sino que continua comprimiéndose, por ejemplo, hasta la presión $P_1$ en el estado 1. En ese estado existe vapor a la temperatura T, inferior a la temperatura de saturación $T_1$ correspondiente a la presión $P_1$ . Por esta razón, el vapor en un estado tal como el 1 se dice que es **vapor subenfriado**.

Se puede igualmente decir que un vapor subenfriado se encuentra a una presión que excede a la de saturación correspondiente a su temperatura T. Un ejemplo de aplicación de tal tipo de estados es la cámara de niebla de Wilson, que se utiliza en Física Nuclear para visualizar las trayectorias de las partículas ionizantes.

Si no se perturba al sistema, el vapor puede permanecer en ese estado indefinidamente. Tal y como ya estudiábamos en la lección II, estos estados de vapor subenfriado pertenecen al tipo de estados metaestables. El nombre de metaestable es prestado de la Mecánica. En efecto, la esfera de la figura 4.21 se dice en Mecánica que se encuentra en un estado metaestable, ya que es estable respecto a pequeñas

perturbaciones, pero cuando éstas exceden un cierto valor, alcanza un nuevo estado de equilibrio.

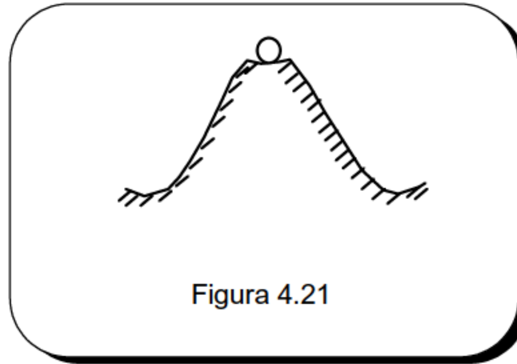


Figura 4.21

Volviendo nuevamente al estado 1 de vapor subenfriado, bastaría una agitación o la introducción de núcleos de condensación para que el vapor espontáneamente condensase y alcanzase un estado final de equilibrio estable, tal como el 2, para el cual la presión y temperatura son ya las correspondientes a la curva de presión de vapor.

Para que el sistema alcance ese estado final 2, el proceso ha de ser adiabático y debe tener lugar en un recipiente de paredes rígidas (v=cte). Ese estado final puede ser determinado mediante aplicación del Primer Principio. En efecto, puesto que la agitación o la adición de núcleos de condensación no supone la aportación de un trabajo significativo, podemos considerar que $W_{12} = 0$ y además $Q_{12} = 0$ de forma que:

$$u_1 = u_2$$

La energía interna $u_1$ del vapor subenfriado no se encuentra evidentemente en las tablas normales del vapor, sino que debe tabularse separadamente. El estado 2, sin embargo, está descrito en las tablas normales y de acuerdo con (4.5), podemos escribir:

$$u_1 = u_2^v - (1 - x_2)\left(u_2^v - u_2^l\right)$$

donde $u_2^v$ y $u_2^l$ son la energía interna específica del vapor saturado, punto c, y del líquido saturado, punto d, a la presión desconocida $P_2$ y $x_2$ es el título en el estado 2. De manera similar, con respecto a los volúmenes se tiene:

$$v_1 = v_2^v - (1 - x_2)\left(v_2^v - u_2^l\right)$$

Estas dos ecuaciones, en las que $v_1$ y $u_1$ deben tomarse de las tablas del vapor subenfriado, permiten determinar el estado final de equilibrio estable 2. El procedimiento a seguir es por aproximaciones sucesivas, siendo así que las dos ecuaciones solamente se satisfacen simultáneamente si se elige la presión de saturación $P_2$ y la temperatura correspondiente $T_2$.

Está claro que el estado 2 no es el único estado estable posible que puede ser alcanzado por el sistema, de la misma forma que la esfera de la figura 4.21 puede

alcanzar bien el punto A o el B. Ese estado estable final dependerá de las **ligaduras externas** impuestas sobre el sistema. En la analogía mecánica, la ligadura viene representada por el perfil de la superficie que fuerza a la bola a moverse según un cierto camino. En el caso del vapor considerado, las ligaduras externas son la pared adiabática y el volumen del depósito que lo contiene.

Si consideramos otra situación, de forma que ahora el vapor subenfriado fluye a lo largo de una tubería adiabática, el nuevo estado de equilibrio 3 estará definido por las nuevas ligaduras que son igualdad de presión y entalpía:

$$P_3 = P_1 \quad \text{y} \quad h_3 = h_1$$

y por tanto:

$$h_1 = h_3^v - (1 - x_3)\left(h_3^v - h_3^l\right)$$

donde $h_3^v$ y $h_3^l$ son las entalpías específicas del vapor y del líquido saturado a la presión $P_3 = P_1$, mientras que el valor de $h_1$ se encuentra en la tabla de estados metaestables. Así, pues, la ecuación anterior nos permite determinar directamente el valor de $x_3$, sin el proceso de aproximaciones sucesivas que antes era necesario.

Además de los estados de vapor subenfriado, existen también estados metaestables en las proximidades de la línea límite inferior. En efecto, si a temperatura constante se expansiona un líquido teniendo cuidado de que no haya agitación, puede alcanzar un estado tal como el 1 de la figura 4.22 sin evaporarse. Así, pues, a la temperatura T y a una presión $P_1$ que es inferior a la de saturación $P_a$ a esa temperatura, existe fase líquida.

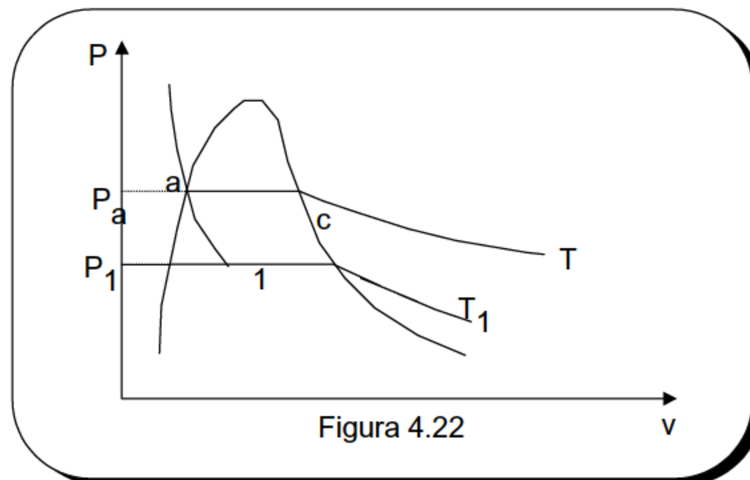


Figura 4.22

A la inversa, el líquido en el estado 1 puede decirse que se encuentra a una temperatura T que es superior a la temperatura de saturación $T_1$ a esa presión $P_1$. Por ello, el estado metaestable 1 se dice que es un estado de **líquido sobresaturado**.

Asimismo, se pueden encontrar estados metaestables a lo largo de las líneas de fusión y sublimación, así como de las líneas de transición de las transformaciones alotrópicas. En los sólidos, los estados metaestables pueden ser particularmente duraderos e

insensibles incluso a grandes perturbaciones. De hecho, algunos vidrios permanecen en sus estados metaestables por periodos indefinidos de tiempo. Como decíamos en la lección II, es como si en su estado metaestable el sistema presentase alguna **resistencia pasiva interna**, que es eliminada mediante agitación, la introducción de núcleos de condensación, mediante catalizadores, etc.

Las propiedades de los sistemas en sus estados metaestables deben ser determinadas mediante medidas experimentales, de la misma manera que para los estados estables. No obstante, las dificultades son ahora mucho mayores, por lo que la información disponible hasta la fecha es más bien escasa. En general, puede pues afirmarse que la superficie de estado de una sustancia pura presenta unas ramas adicionales a las que habíamos visto en la figura 4.5, tal como se muestra en la figura 4.23.

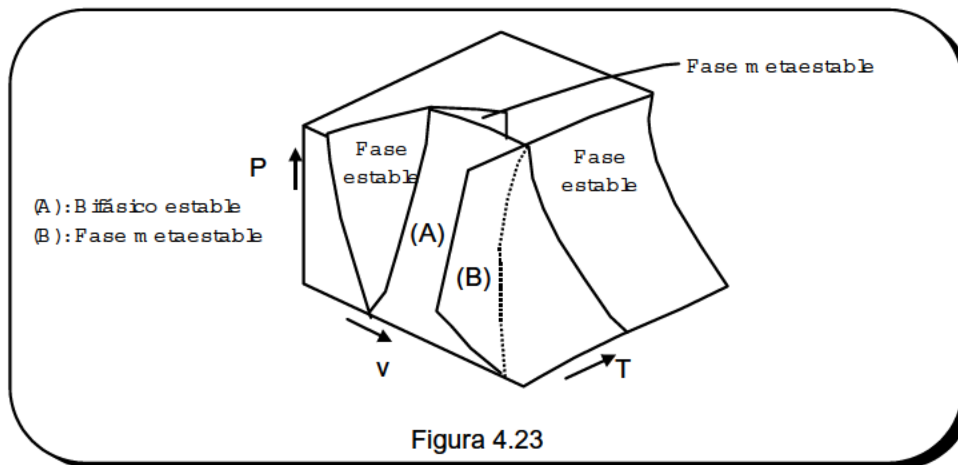



Figura 4.23

Puede parecer a primera vista que la ecuación de estado es multivaluada. Sin embargo, esta contradicción es sólo aparente, ya que en una situación física cualquiera siempre es conocido si se trata de un estado estable o metaestable, siendo así que la ecuación de estado es univaluada para cada caso.

## IV.14 COMPORTAMIENTO ANÓMALO DEL AGUA.

El agua es una sustancia que presenta un comportamiento que no se corresponde exactamente con los diagramas de fase que hasta ahora hemos dibujado. Para reflejar estas anomalías se presenta la figura 4.24, en la que se representa la variación del volumen específico del agua con la temperatura a diferentes presiones.

El diagrama nos muestra que, conforme la presión aumenta, las temperaturas a las que se presenta la máxima densidad disminuyen, siendo esta variación relativamente pequeña (4,004 °C a 0,008 atm hasta -2,07 °C a 270 atm). Para cada isobara, el segmento 1-2 representa la variación del volumen específico del hielo con la temperatura y el 2-3 corresponde a la disminución de volumen durante la fusión, siendo asimismo la temperatura de fusión decreciente conforme la presión aumenta.

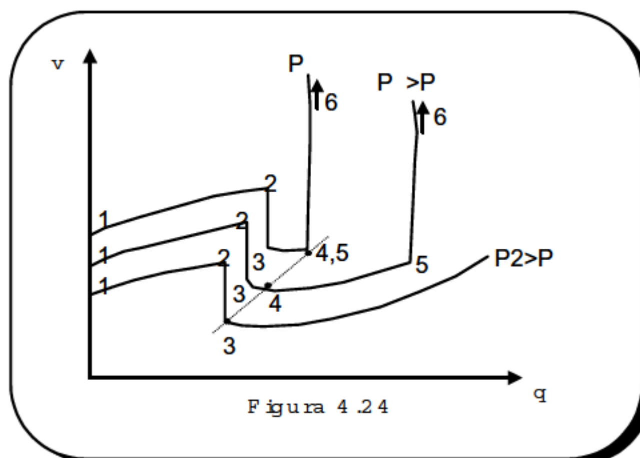


Figura 4.24

Por su parte, el segmento 3-4-5 representa la variación de volumen del líquido con la temperatura, con un valor de la densidad máximo en el punto 4. Así, para la presión atmosférica, ese punto 4 corresponde a una temperatura de 3,98 °C. Finalmente, el segmento 5-6 representa la variación de volumen en la vaporización, que como ocurre para las sustancias normales, tiene lugar a temperaturas crecientes conforme la presión aumenta.

Este comportamiento anómalo del agua complica notablemente la forma de la superficie P-v-T , tal como se muestra en la figura 4.25.

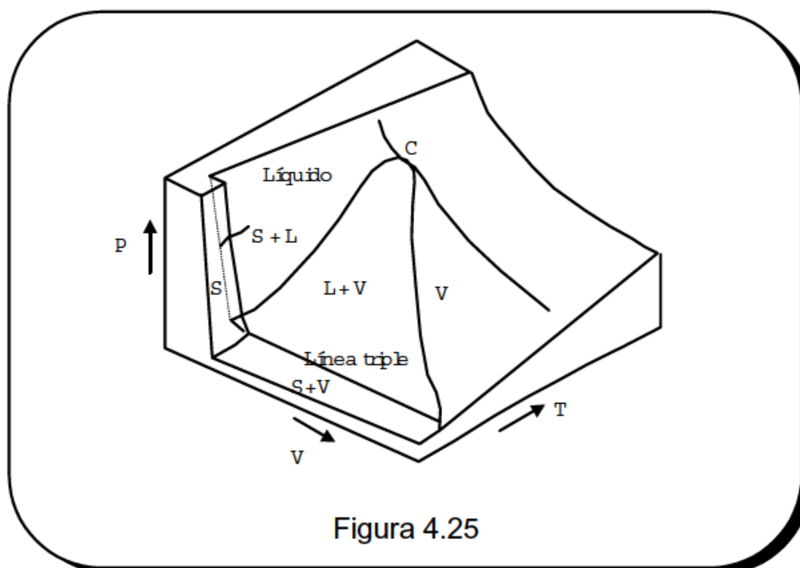


Figura 4.25

En la figura 4.26 se ha dibujado una proyección de esta superficie sobre el plano de coordenadas P y v. En la línea triple, el punto A representa líquido saturado, en tanto que B es hielo, con un volumen específico mayor que el del líquido. Por debajo de esa presión del punto triple, el agua no puede encontrarse en fase líquida.

La línea (a) representa la variación de volumen del hielo a lo largo de la línea de sublimación. La línea (2), que arranca del punto B, es la línea de fusión, esto es, el lugar geométrico de los estados 2 de la figura 4.24, en tanto que (3) es la línea de solidificación. La línea (5) es la curva límite inferior, es decir, representa la variación de volumen del agua saturada con la presión.

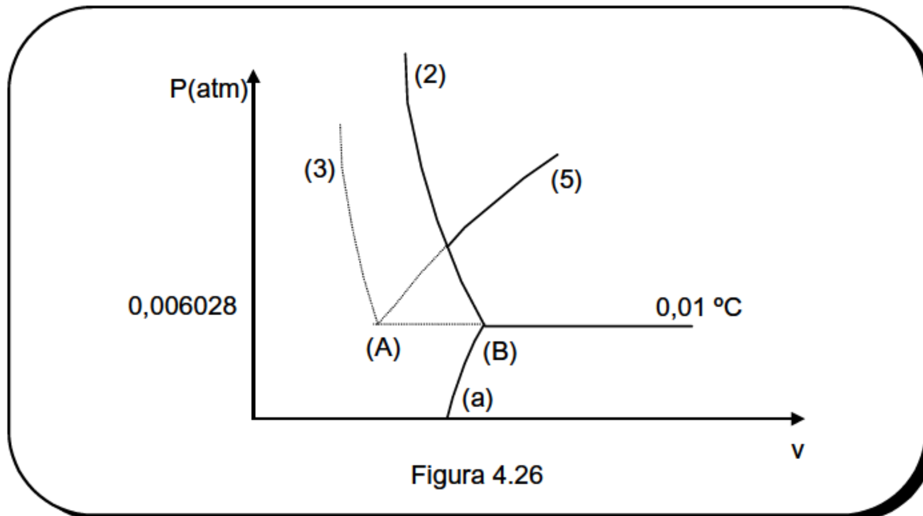



Figura 4.26

Por último, la figura 4.27 es un diagrama P-T del agua. A diferencia de lo que ocurre en una sustancia normal, la línea de fusión presenta una pendiente negativa. El diagrama muestra claramente que, a temperatura constante, el agua no puede solidificarse, por mucho que aumente la presión y por muy baja que sea esa temperatura y se observa además, que la temperatura de fusión máxima corresponde precisamente a la del punto triple. Asimismo, a diferencia de lo que ocurre en las sustancias normales, manteniendo constante la temperatura se puede fundir el hielo mediante un aumento de presión.

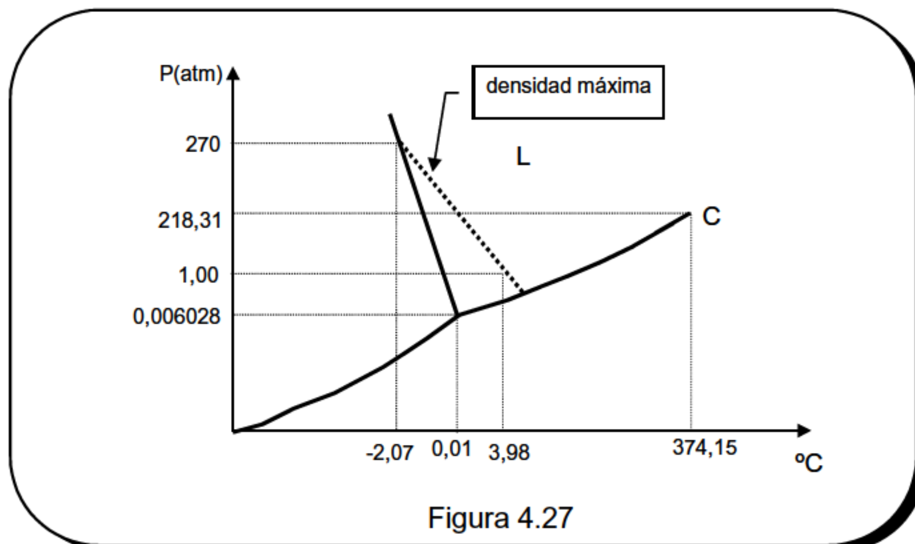



Figura 4.27

Este comportamiento anómalo del agua es responsable de numerosos fenómenos curiosos, que se consideran como normales debido a nuestra familiaridad con el agua, que como bien sabemos desempeña un papel trascendental en nuestras vidas.

Así, la disminución del volumen del agua en la fusión, es decir, la menor densidad del hielo respecto del agua a la presión atmosférica, es la causa de que se preserve la vida en los ríos y lagos durante el invierno. En efecto, el hielo flota sobre el agua, de manera que ésta se congela desde la superficie al fondo. De esta forma, se originan unas capas de hielo que constituyen verdaderos aislantes térmicos para el agua del fondo.

Conforme la temperatura ambiental disminuye, el espesor de la capa de hielo aumenta, pero todavía queda suficiente cantidad de agua saturada de aire como para que los seres vivos puedan seguir viviendo en ella.

En contrapartida, este comportamiento anómalo del agua es también responsable de las roturas de tuberías de agua no aisladas, o de la necesidad de añadir anticongelante como el glicol al circuito de agua de refrigeración de nuestros automóviles.

Como otro hecho curioso podemos citar que esa disminución del punto de fusión del agua con la presión es lo que nos permite el patinaje sobre hielo. En efecto, en la superficie de contacto ente el patín y el hielo se ejerce una presión muy elevada, debido a lo reducido de esa superficie. Así pues, la presión sobre el hielo aumenta y en consecuencia el hielo funde debajo del patín. Esa fina película de agua que se forma constituye un excelente lubricante, reduciendo la fricción y haciendo así posible el patinaje.

## IV.15 ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE EL ALMACENAMIENTO DE GASES.

Para finalizar esta lección vamos a hacer algunos comentarios acerca del almacenamiento de gases (y vapores), comentarios que surgen de sus correspondientes diagramas de fases. Para concretar la situación, nos referiremos a tres hidrocarburos de gran interés por su aplicación como combustibles, como son el butano, propano y metano. La tabla 4.4 recoge los valores de sus presiones y temperaturas críticas, así como la presión de vapor para 20 °C, que se considera es la temperatura ambiental

***Tabla 4.4***

| Sustancia | $p_c$ (atm) | $T_c$(°C) | $p_s$ (atm) a 20 ºC |
|---|---|---|---|
| Butano ($C_4H_{1O}$) | 38,7 | 152,01 | 2,23 |
| Propano ($C_3H_8$) | 43,4 | 96,80 | 9,21 |
| Metano ($CH_4$) | 47,3 | -82,1 | gas |

Evidentemente, es preferible el almacenamiento en fase líquida, ya que la densidad del líquido es mucho mayor que la del gas o vapor, lo cual significa que, para un determinado depósito, se puede almacenar mucha más masa. Asimismo, siempre que sea posible se preferirá almacenarlo a la temperatura ambiental, ya que ello implica que no es necesario preocuparse en aislar el depósito.

Consideremos en primer lugar el caso del butano. A la temperatura de 20 °C, la presión de vapor es de 2,23 atm, lo que evidentemente no representa ningún problema técnico. En principio, podría pensarse que interesa almacenar el butano como líquido saturado a esa temperatura ambiental, estado 1 de la figura 4.28. Ahora bien, si debido a un foco de calor próximo o por cualquier otra circunstancia aumenta la temperatura del depósito, ocurre que al encontrarnos en la zona de líquido la presión aumenta muy rápidamente, estado a, con el consiguiente riesgo de explosión. Por ello, es preferible almacenarlo como vapor húmedo de título bajo, tal como el estado 2, de forma que si la

temperatura aumenta hasta un valor máximo previsible $T_{max}$, el butano continúe siendo vapor húmedo, estado b, y el aumento de presión no sea importante.

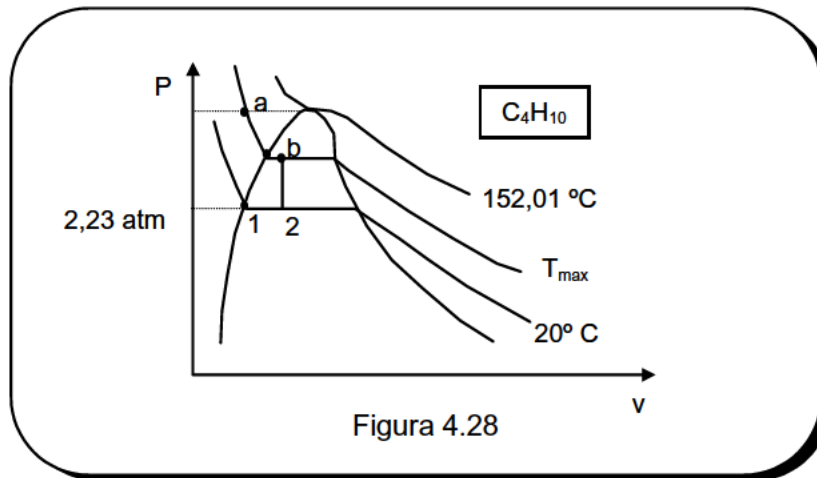


Figura 4.28

Consideraciones similares pueden hacerse respecto al propano. A la temperatura ambiental, la presión de vapor es de 9,21 atm, lo cual significa que se requieren depósitos de mayores espesores que en el caso anterior. Por las mismas razones, el propano se almacenará como vapor húmedo de título bajo.

Por último, con respecto al metano ocurre que a la temperatura ambiental, el metano es gas, ya que su temperatura crítica es de -82,1 °C. Por lo tanto, para almacenarlo como vapor húmedo será necesario enfriarlo por debajo de la temperatura ambiental y mantenerlo a esa temperatura. Por ejemplo, se almacena el metano como vapor húmedo de bajo título a -120 °C y a su correspondiente presión de vapor de 20 atm. Naturalmente, esto implica aislar los tanques de almacenamiento y disponer de una instalación frigorífica para compensar las entradas de calor que se producen, a pesar del aislamiento colocado.

# *BIBLIOGRAFIA*

1. Díaz Calleja, R., Propiedades y correlaciones PVT de gases y líquidos, Centro de Publicaciones de la ETSII, Valencia, 1. 980.

2. Tejerina F., Termodinámica, Paraninfo, 1.976.

3. Van Ness H.C. y Abbot M.M., Classical Thermodynamics of non electrolyte solutions, Mc Graw-Hill, 1. 982.

4. Wark K., Termodinámica, Mc Graw-Hill, 4ª edición, 1.984.

5. Modell M. y Reid R.C., Thermodynamics and its Applications, PrenticeHall, 2ª edición, 1.983.

6. Kestin J., A Course in Thermodynamics, Volumen I, Hemisphere Publ. Corp., 1.979.

7. Hougen O.A., Watson K.M. y Ragatz R.A., Principios de los procesos químicos, Tomo II, Reverté, 1. 964.

8. Chao K.C. y Greenkorn R.A., Thermodynamics of fluids, Marcel Dekker, 1.975.

# LECCIÓN V ECUACIONES TÉRMICAS Y EL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

## V.1 INTRODUCCIÓN.

La complejidad de la figura 4.5. nos pone de manifiesto las dificultades que se presentan cuando se intenta desarrollar una ecuación que represente de un modo preciso la relación entre P, v y T para una sustancia pura. Es solamente en la región gaseosa donde el problema es más manejable y es a ella a la que nos vamos a referir.

El diagrama P-v de la figura 4.10 en el que se han dibujado las líneas isotermas, nos muestra que todas las sustancias puras se aproximan en su comportamiento al gas ideal, conforme la presión va disminuyendo en relación con la presión crítica. A presiones suficientemente bajas, su comportamiento es prácticamente similar al del gas ideal, justamente hasta el momento en que se inicia la licuación. Ahora bien, la ecuación térmica del gas ideal no nos sirve en absoluto para explicar el comportamiento de una sustancia real, en la que se producen transiciones de fase y existe un punto crítico.

Como hemos dicho anteriormente, en esta lección nos vamos a referir fundamentalmente a la zona de gas y vapor y a lo largo de ella, expondremos diversas ecuaciones térmicas de estado que han sido propuestas a lo largo de los años para describir su comportamiento.

## V.2 ECUACION DE ESTADO DE VAN DER WAALS.

Históricamente, la primera ecuación térmica propuesta para los gases reales se debe a J.D. Van der Waals en 1.873. Este físico holandés partió de la ecuación de estado de los gases ideales y por consideraciones cinéticas elementales que comentaremos a continuación, introdujo dos términos de corrección: uno respecto del volumen y el otro respecto de la presión.

**<u>Corrección respecto al volumen.</u>**

Van der Waals admitió que las moléculas son esféricas y que al volumen al que hace referencia la ecuación de estado no es el volumen de la vasija que contiene el gas, sino el disponible a las moléculas, el cual debe ser menor debido a su propio volumen.

Consideremos la situación que se presenta en el choque entre dos moléculas. Siendo r su radio, sus centros quedarán a una distancia 2r. Esto es equivalente a considerar que una de ellas es puntual y la otra tiene un radio 2r, de modo que en el choque todo

sucede como si en torno al centro de una molécula existiera una esfera de radio 2r, por cuyo interior no puede desplazarse el centro de la que choque con ella. Así, si consideramos un mol de gas, siendo $N_a$ el número de Avogadro, el volumen de exclusión será:

$$b = \frac{1}{2} N_a \frac{4}{3} \pi (2r)^3 = \frac{16}{3} \pi N_a r^3$$

donde el factor 1/2 aparece ya que, a efectos de choque, la mitad de las moléculas se consideran puntuales y la otra mitad de radio 2r.

**Corrección respecto a la presión.**

Van der Waals consideró que el valor experimental de la presión de un gas es inferior a la presión verdadera existente. En efecto, cuando consideramos una molécula en el interior de una gas homogéneo, ésta interacciona con todas las situadas en los alrededores, de modo que la fuerza resultante es nula.

Ahora bien, cuando una molécula se encuentra en la zona periférica del gas, por ejemplo, próxima a chocar contra la membrana de un manómetro, se ejerce sobre ella una fuerza resultante hacia el interior del gas, debido a la interacción de las moléculas que hay a su alrededor. Esto provoca una disminución de su velocidad y en consecuencia, el cambio experimentado por la cantidad de movimiento en el choque contra la membrana será menor que si no existiera esa interacción resultante.

Esta situación se presenta para todas las moléculas que chocan contra la membrana del manómetro y por consiguiente, el efecto observable se traduce en que la presión medida es inferior a la realmente existente en el interior del gas.

La diferencia entre la presión observada y la verdadera será tanto mas importante cuanto mayor sea la fuerza resultante hacia el interior, que se ejerce sobre cada molécula. Esta fuerza será proporcional al número de moléculas con las que interacciona la molécula en cuestión, es decir, será tanto más grande cuanto mayor sea el número de moléculas por unidad de volumen. Por tanto, siendo $N_a$ el número de moléculas y V el volumen ocupado, ese término de corrección será proporcional a $N_a/V$.

Además, esa diferencia entre la presión observada y la verdadera depende del número de moléculas que chocan en la unidad de tiempo, número que es proporcional a $N_a/V$. En definitiva, el término corrector debido a la presión será de la forma $a/v^2$, donde a es un parámetro característico del potencial molecular de interacción, distinto para cada gas y v es el volumen molar.

Así pues, introduciendo las dos correcciones de presión y volumen en la ecuación de estado del gas ideal, se obtiene la ecuación siguiente:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \qquad (5.1)$$

y para N moles,

$$\left(P + \frac{N^2\,a}{V^2}\right)(V - Nb) = NRT$$

Como acabamos de decir, a y b son sendas constantes positivas características de cada gas. La constante a se expresará, por ejemplo, en atm $l^2/mol^2$ y b en l/mol. De la ecuación se deduce que para T = cte, cuando P $\to\infty$ se tiene que $v \to b$, mientras que para un gas ideal $v \to 0$.

Una vez conocida esta ecuación de Van der Waals, habrá que comprobar si efectivamente gobierna el comportamiento de los gases reales. Lo primero que se observa es que se trata de una ecuación cúbica en el volumen. En efecto, reagrupando términos, podemos escribirla en la forma siguiente:

$$Pv^3 - (Pb + RT)\,v^2 + av - ab = 0 \tag{5.2}$$

Fijado el valor de la temperatura, es decir, para una isoterma dada, nos encontramos que a cada valor de la presión le corresponden tres raíces de v. A partir de una cierta temperatura, de estas tres raíces una es real y dos imaginarias, raíces estas últimas que carecen evidentemente de todo significado físico. Para valores inferiores a esa temperatura nos encontramos con una solución real simple y otra doble, o bien, con tres raíces reales distintas. Por último, para una temperatura, existe un cierto valor de la presión para el cual las tres raíces son reales e iguales. La figura 5.1. representa las isotermas que resultan de la ecuación de Van der Waals para una cierta sustancia.

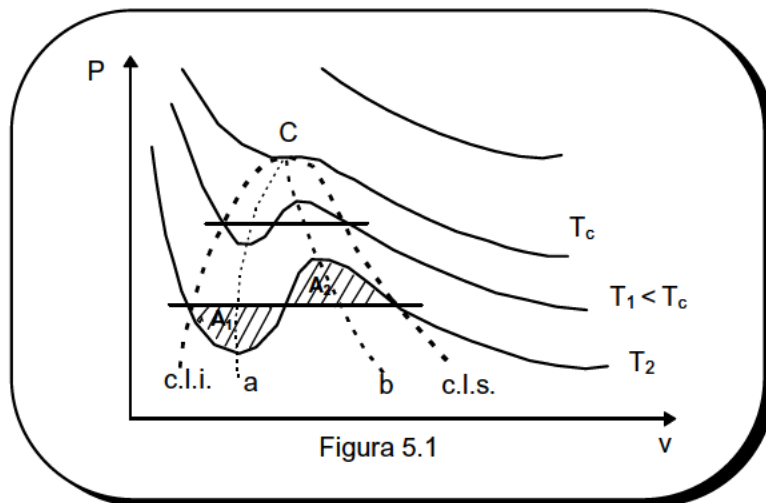


Figura 5.1

El estado para el cual las tres raíces son reales e iguales lo podemos identificar con el punto crítico C, siendo la isoterma que pasa por él la isoterma crítica. Las isotermas para las que existe una raíz real y dos imaginarias podemos hacerlas corresponder con las isotermas supercríticas, cuando el fluido está en una sola fase representada por la solución real. En el caso de una solución simple y otra doble, ésta ultima tiene derivada

nula $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$, por lo que como ya estudiaremos representa a la fase líquida o vapor en el límite de estabilidad. La solución simple representa el estado estable a dichos valores de P y T.

En el caso de las tres soluciones reales distintas, para la intermedia se verifica que $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0$ por lo que será inestable y carece de significado físico, mientras que las otras dos representan líquido y vapor.

Así pues, la ecuación de Van der Waals predice la existencia de un punto crítico y además, las isotermas supercríticas resultantes de la ecuación se corresponden cualitativamente con las reales. Además, con respecto a las isotermas subcríticas, en lugar del tramo horizontal correspondiente a la zona de vapor húmedo, aparece según esta ecuación una línea ondulada.

Desde luego que por muy compleja que hubiera sido la ecuación de estado considerada, no nos aparecerían isotermas con un tramo horizontal, ya que ello significa infinitas raíces para el volumen. Esa oscilación de las isotermas es lo que puede esperarse de un función continua simple.

En esa región de estados, que físicamente corresponde a la zona de vapor húmedo, podemos dejar de utilizar la ecuación de Van der Waals y reemplazar esas ondulaciones por una línea horizontal. El criterio a seguir, denominado **criterio de Maxwell** y que tiene una argumentación basada en el Segundo Principio, consiste en elegir esa línea de forma tal que las áreas que resultan hacia arriba sean iguales a las que quedan por debajo de la línea (área $A_1$ = área $A_2$, etc).

La porción de las isotermas comprendida entre la curva límite inferior y la línea a, línea que resulta de unir los mínimos de diferentes isotermas, tiene un significado físico. Corresponde a los estados metaestables que hemos denominado de líquido sobresaturado. Asimismo, la porción de las isotermas comprendida entre la línea b (que pasa por el punto crítico y resulta de unir los máximos) y la curva límite superior, corresponde a los estados metaestables de vapor subenfriado. Por el contrario, la zona comprendida entre el mínimo y el máximo carece de todo significado físico, ya que corresponde a un sistema para el cual $(\partial P/\partial v)_T > 0$ y ésto, como se demostrará cuando se estudien las condiciones de estabilidad, es físicamente irrealizable.

Vimos en la lección anterior que el punto crítico es un punto muy singular. En él, la isoterma crítica presenta una pendiente horizontal y un cambio de curvatura, lo que matemáticamente queda reflejado mediante las dos ecuaciones (4.24). Estas ecuaciones, juntamente con la ecuación de estado, nos permiten obtener las coordenadas del punto crítico en función de las constantes características del gas. En efecto,

$$\frac{R\,T_c}{(v_c - b)^2} = \frac{2a}{v_c^3}$$

$$\frac{R\,T_c}{(v_c - b)^3} = \frac{3a}{v_c^4}$$

$$\left( P_c + \frac{a}{v_c^2} \right) (v_c - b) = RT_c$$

de donde se obtiene,

$$a = \frac{9}{8} RT_c v_c = \frac{27R^2 T_c^{\,2}}{64P_c}; b = \frac{v_c}{3} = \frac{RT_c}{8P_c}$$

Otra forma de obtener estas coordenadas críticas es teniendo en cuenta que, en el punto crítico, las tres raíces de v son idénticas, por lo que igualando los coeficientes de la ecuación $P_c\, v^3 - (P_c\, b + RT_c)\, v^2 + a\, v - b\, a = 0$ con los de $(v\text{-}v_c)^3 = 0$ se obtienen los valores señalados.

Dado que hay tres ecuaciones y solamente dos incógnitas *a* y *b,* las variables en el punto crítico han de cumplir una relación. En efecto,

$$\frac{P_c\, v_c}{RT_c} = Z_c = \frac{3}{8} = 0{,}375$$

En realidad, en los fluidos reales esa relación de las variables en el punto crítico presenta valores comprendidos entre 0,22 y 0,29. Así pues, puesto que en general $Z_c \neq 0{,}375$ se presenta una cierta ambigüedad al determinar las constantes a y b en función de los valores críticos, ya que los resultados son distintos según el par de variables ($P_c$, $T_c$) ($P_c$, $v_c$) o ($v_c$, $T_c$) que se tomen.

Se ha comprobado que las mejores aproximaciones a los resultados experimentales se obtienen tomando el par de variables $P_c$ y $T_c$. Además, esta elección presenta la ventaja de que elimina la importante incertidumbre experimental que existe en la determinación de $v_c$.

En definitiva, la ecuación de Van der Waals, aunque supone una notable mejora respecto a la de los gases ideales, no puede emplearse para el cálculo preciso de las propiedades de los gases. Su gran mérito estriba en que, a pesar de su sencillez, predice el comportamiento de las sustancias, el fenómeno de la licuación y la existencia del punto crítico.

## V.3 OTRAS ECUACIONES TÉRMICAS PROPUESTAS.

Además de la de Van der Waals, han sido infinidad las ecuaciones térmicas de estado propuestas por los diferentes investigadores, deducidas a partir de consideraciones de la Mecánica Estadística o bien por vía experimental.

Podemos así citar la ecuación de **Berthelot:**

$$\left( P + \frac{m}{T v^2} \right) (v - n) = R T \qquad (5.3)$$

donde, m,n son sendas constantes características de cada gas, o bien la ecuación de **Dieterici:**

$$P \ (v - k) = R T \ \exp\left(-l / R\,T\,v\right) \qquad (5.4)$$

donde k, l son sendas constantes, distintas para cada gas.

Dentro del tipo de ecuaciones cúbicas, una de las más utilizadas en cálculos de ingeniería es la **Redlich-Kwong**

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T^{0,5}\, v\, (v + b)} \qquad (5.5)$$

donde a, b son constantes específicas para cada sustancia. Lo mismo que decíamos para la ecuación de Van der Waals, se pueden determinar estas constantes características en función de las coordenadas críticas. Se tienen tres ecuaciones con cinco parámetros: $P_c$, $v_c$, $T_c$ a y b. Si combinamos estas ecuaciones para eliminar $v_c$, obtenemos a y b en función de $P_c$ y $T_c$ resultando:

$$a = \frac{0{,}4278\, R^2\, T_c^{2,5}}{P_c} \quad ; \quad b = \frac{0{,}0867\, RT_c}{P_c} \qquad Z_c = \frac{1}{3}$$

Evidentemente, pueden también combinarse estas tres ecuaciones de otra manera y obtener expresiones alternativas para a y b. Dado que estos valores se calculan a partir de los datos de un sólo estado, el punto crítico, no es probable que sean muy exactos; sin embargo, tienen un grado de aproximación bastante notable y además, tienen el interés de que se conocen las temperaturas y presiones críticas de un gran número de sustancias.

Desde luego, las constantes de una ecuación de estado se pueden determinar de una manera más exacta si se dispone de datos experimentales PVT, utilizando, por ejemplo, el método de los mínimos cuadrados; no obstante, sucede a menudo que se carece de este tipo de datos y es necesario recurrir al método anterior.

Llamando $A = \frac{aP}{R^2 T^{2,5}}$ , $B = \frac{b\,P}{RT}$ , la ecuación de Redlich-Kwong se puede escribir:

$$Z^3 - Z^2 + Z\,(A - B - B^2) - AB = 0 \qquad (5.6)$$

donde Z = Pv/RT es el factor de compresibilidad, al que luego nos referiremos.

Esta ecuación se aplica al cálculo de las propiedades en fase de líquido y vapor en compuestos poco polares, obteniéndose errores menores del 5%. Resulta por tanto suficiente para la mayor parte de los cálculos técnicos, teniendo la ventaja de su sencillez.

Una ecuación de estado más precisa y que puede ser utilizada para las regiones de líquido y vapor es la de **Peng-Robinson:**

$$P = \frac{R\,T}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)+b(v-b)} \qquad (5.7)$$

siendo $\alpha = \left\{ 1+s\left(1-\left(\frac{T}{Tc}\right)^{0,5}\right)\right\}$ ; $s = 0,37464 + 1,54226\ w\ -\ 0,26992\ w^2$

donde w es el denominado factor acéntrico, que posteriormente definiremos. Siguiendo el mismo razonamiento que anteriormente, se obtiene:

$$a = 0,45723\ \frac{R^2 T_c^{\ 2}}{P_c} \quad ; \quad b = 0,07779\ \frac{RT_c}{P_c} \quad ; Z_c = 0,307$$

Llamando $A = \frac{aP\alpha}{R^2T^2}$ , $B = \frac{bP}{RT}$ , resulta la ecuación,

$$Z^3 - (1-B)\,Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)\,Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \qquad (5.8)$$

La utilización extensiva de los ordenadores permite trabajar con ecuaciones de estado cada vez más complejas y al mismo tiempo más exactas. Así, una ecuación muy utilizada en la actualidad es la de **Benedict-Webb-Rubbin**, que contiene ocho parámetros característicos para cada sustancia.

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{B_o\ RT - A_o - C_o / T^2}{v2} + \frac{bRT - a}{v^3} + \frac{a\alpha}{v^6} +$$

$$+ \frac{c}{v^3\ T^2}\left(1+\gamma / v^2\right) \exp - \left(\gamma / v^2\right) \qquad (5.9)$$

donde $A_o$, $B_o$, $C_o$, a, b, c, $\gamma$, $\alpha$ son constantes para un fluido dado.

Esta ecuación es válida tanto para gas como para vapor, obteniéndose errores menores del 1%, aunque sólo se conocen los coeficientes para algunos gases nobles y para diversos hidrocarburos.

Por último, vamos a referirnos a las ecuaciones del tipo virial

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + .... \qquad (5.10)$$

o bien

$$Pv = RT + B'(T)\ P + C'(T)\ P^2 + D'(T)p^3 \qquad (5.11)$$

Estas ecuaciones pueden proporcionar ajustes a los datos experimentales tan próximos como se desee, con sólo aumentar el número de términos de la serie. Además, pueden ser obtenidas a partir de la Mecánica Estadística, siendo B’, B los denominados segundos coeficientes del virial, C’, C los terceros coeficientes del virial, etc. Si se dispusiera de una teoría válida que relacionase las energías intermoleculares con la distancia de separación entre las moléculas, en ese caso los coeficientes del virial podrían ser calculados con precisión. Para un material dado, esos coeficientes son función únicamente de la temperatura.

Evidentemente, estos dos conjuntos de coeficientes viriales están relacionados entre sí. En efecto, si eliminamos T del segundo miembro de la ecuación (5.11) aplicando la (5.10), se obtiene una ecuación que resulta ser una serie de potencias en 1/v, que se compara término a término con la (5.10). Del resultado de esta comparación se obtienen las ecuaciones que relacionan B’, C’ ... con B, C, ... Así,

$$B' = \frac{B}{RT} \quad ; \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad ; \quad D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \quad ; \quad ......$$

La ecuación truncada tras el segundo coeficiente sólo da buenos resultados para la fase de gas. Es útil cuando las temperaturas son muy elevadas.

## V.4 SIGNIFICADO DE LA CURVA Y DE LA ISOTERMA DE BOYLE.

En la figura 5.2 representamos las isotermas de una cierta sustancia sobre un diagrama, en el que sobre el eje de abcisas aparece la presión y sobre el de ordenadas el producto de la presión por el volumen. Evidentemente, en la zona de vapor húmedo, las isotermas son líneas verticales.

La curva que une los puntos para los cuales la pendiente de las isotermas es nula se denomina **curva de Boyle**. Según se observa en la figura, la pendiente de las isotermas en el origen, es decir, donde cortan al eje de ordenadas, aumenta conforme se va haciendo mayor el valor de la temperatura, pasando de ser negativa a positiva. Existe una isoterma límite entre las de pendiente negativa y positiva, para la cual la pendiente es nula. Esta isoterma, $T_B$, tangente a la curva de Boyle en el eje de ordenadas, se denomina **isoterma de Boyle**.

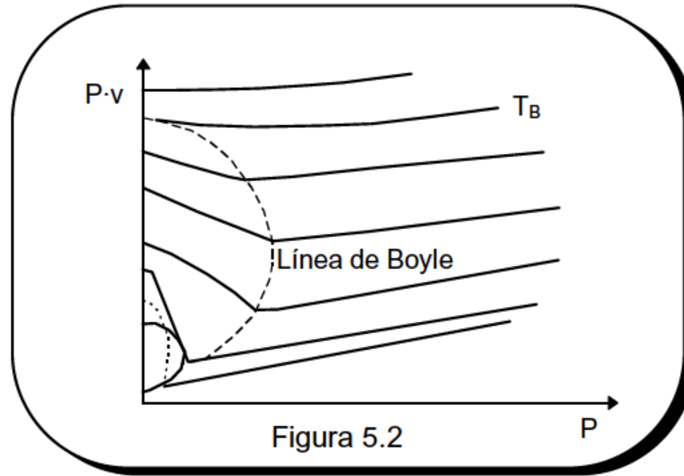


Figura 5.2

De acuerdo con la ecuación del virial (5.11), la pendiente de las isotermas en el diagrama de la figura 5.2, será,

$$\left.\frac{\partial(Pv)}{\partial P}\right]_T = RT\,(B'+2C'P)+\ldots$$

y por tanto, en el límite cuando la presión tiende a cero, se tiene,

$$B' = \frac{1}{RT}\lim_{p\to o}\left[\frac{\partial(Pv)}{\partial P}\right]_T \qquad (5.12)$$

Así pues, la **isoterma de Boyle** es aquella para la cual el segundo coeficiente del virial se anula. Por ello, si la presión no es demasiado elevada, de modo que podamos despreciar los términos superiores en la expansión virial y además la temperatura es la de Boyle, $T_B$, el sistema satisface muy aproximadamente la ecuación de estado del gas ideal.

Resulta pues que en la isoterma de Boyle, el comportamiento de un gas real se aproxima más al de un gas ideal que para cualquier otra temperatura. En efecto, obsérvese en la figura 5.2. cómo la isoterma de Boyle es prácticamente horizontal hasta presiones elevadas.

## V.5 ECUACIONES DE ESTADO DE LOS LÍQUIDOS.

El comportamiento de una sustancia en fase líquida es mucho más complicado que en fase de gas y por ello, la teoría del estado líquido no está lo suficientemente desarrollada como para que por vía teórica se puedan obtener ecuaciones que describan el comportamiento PVT de los líquidos. Por fortuna, los volúmenes de los líquidos, en condiciones comunes de presión y temperatura, se pueden determinar experimentalmente con facilidad. Además, excepto en las proximidades del punto

crítico, la temperatura y sobre todo la presión tienen relativamente poca influencia en el volumen líquido.

Aunque las ecuaciones cúbicas, como las anteriormente expuestas de Van der Waals, Redlich-Kwong, etc, dan una descripción cualitativa del comportamiento de las sustancias en fase líquida, no son apropiadas para trabajos cuantitativos. Con respecto a la ecuación de Benedict-Webb-Rubbin, aunque puede aplicarse tanto para fase líquida como de gas, tiene el inconveniente que se deben evaluar ocho constantes para cada líquido.

Una ecuación de estado que es válida solamente para líquidos y que da unos resultados muy precisos es la **ecuación de Tait:**

$$v = v_o - D(T)\ln\left(\frac{P + E(T)}{P_o + E(T)}\right)$$

donde D y E son función únicamente de la temperatura, siendo $v_o$ y $P_o$ los valores del volumen y la presión en un estado de referencia, para la temperatura de interés.

Como hemos dicho antes, en el caso de los líquidos es necesario aplicar grandes variaciones en la presión para provocar una variación apreciable en el volumen específico. Además, en muchas ocasiones, las variaciones de temperatura durante un proceso son lo suficientemente pequeñas como para que su efecto sobre el volumen específico pueda ser despreciado. Cuando podemos hacer estas aproximaciones, diremos que el fluido es **incompresible** y la ecuación térmica de estado es entonces sustituida por la simple relación:

$$v = cte \qquad (\text{o bien, } \rho = cte) \tag{5.14}$$

En un problema dado, esa constante se selecciona como un valor medio apropiado, de forma que varía de una situación concreta a otra. Geométricamente, esta hipótesis equivale a decir que la superficie de estados $\vartheta$ (P, v, T) = 0 es reemplazada por el plano v = cte. Por otra parte, los coeficientes térmicos para este modelo de fluido incompresible, serán:

$$\alpha = 0 \quad ; \qquad \beta = \text{indeterminado} \quad ; \qquad K_T = 0$$

Otra consecuencia de la hipótesis de incompresibilidad es que el trabajo volumétrico es nulo, ya que dv = 0. En ocasiones, es necesario tener en cuenta el efecto de las variaciones de temperatura, mientras que el efecto de un cambio en la presión se considera despreciable. Esto significa que $(\partial v / \partial P)_T = 0$ mientras que $(\partial v / \partial T)_p \neq 0$ y por tanto, $\alpha = \alpha(T) \neq 0$. Así que, la diferencia entre este modelo de fluido y el anterior es que ahora se considera el efecto de la expansión térmica.

Geométricamente, la ecuación térmica de un fluido incompresible pero cuyo volumen varía con la temperatura se representa mediante una superficie cilíndrica, ya que para *T* = cte, se tiene v = cte (ver figura 5.3). Puesto que el volumen específico es independiente de la presión, las líneas isócoras sobre la superficie de estados son paralelas al eje de la presión. Por otra parte, el trabajo en un proceso cuasiestático ya

no es idénticamente nulo, como lo era en el modelo de fluido anteriormente considerado, salvo cuando el proceso es isotermo. En función del coeficiente de dilatación isobárica, se tiene,

$$dw = Pdv = \alpha\, Pvd\,T$$

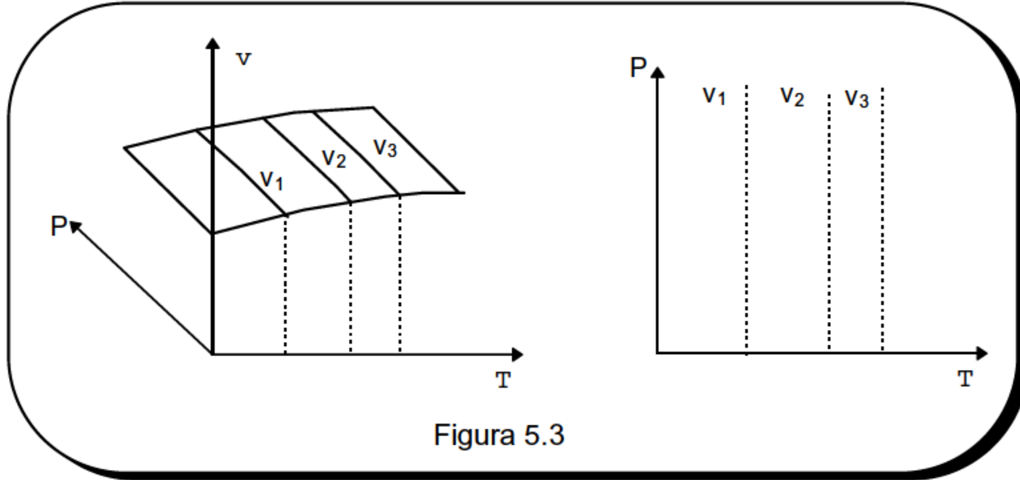



Figura 5.3

## V.6 SEMEJANZA TERMODINÁMICA Y LA LEY DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES.

Hemos visto en la sección anterior que numerosas de las ecuaciones de estado propuestas son de la forma,

$$f\left(P, v, T, a, b\right) = 0 \tag{5.15}$$

donde, a, b son dos parámetros característicos de cada gas. Así pues, en todas las ecuaciones de estado propuestas para los gases reales aparece de modo explícito la naturaleza particular de cada gas, reflejada a través de sus parámetros característicos.

Si en la ecuación anterior expresamos esos parámetros característicos en función de las coordenadas críticas, resulta una ecuación de la forma:

$$\vartheta\left(P, v, T, P_c, T_c\right) = 0 \tag{5.16}$$

en la que también queda plasmada la individualidad de cada gas a través de sus correspondientes coordenadas críticas.

Vamos ahora a escribir esta ecuación en forma adimensional y para ello utilizaremos las **variables reducidas**. Llamamos presión reducida, $P_r$, al cociente entre el valor de la presión y la presión en el punto crítico, esto es,

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

Igualmente la temperatura reducida, $T_r$, será:

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

y el volumen reducido:

$$v_r = \frac{v}{v_c}$$

Introduciendo estas variables reducidas en la 5.16 se tiene

$$\vartheta \left(P_r, v_r, T_r\right) = 0 \qquad (5.17)$$

En esta ecuación ha desaparecido la característica peculiar de cada gas, reflejada a través de las constantes de la ecuación de estado inicial o de los parámetros críticos. Así pues, todas las sustancias que satisfacen la ecuación (5.16), con valores particulares para las constantes según el gas considerado, satisfacen igualmente la 5.17, pero con la diferencia de que ésta es una ecuación universal, en el sentido de que ya no aparecen las constantes características de cada gas.

A título de ejemplo, vamos a expresar en forma reducida la ecuación de Van der Waals. Sustituyendo P, v y T en función de las variables reducidas, se tiene

$$\left(P_c\ P_r + \frac{a}{v_c^2\ v_r^2}\right)\ \left(v_c\ v_r - b\right) = RT_c\ \ T_r$$

y teniendo en cuenta las relaciones entre las constantes a y b y las constantes críticas, resulta finalmente

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^2}\right)\ \left(3v_r - 1\right) = 8\ T_r \qquad (5.18)$$

Obsérvese que en esta ecuación ya no aparecen los parámetros a y b, característicos de cada gas. Es pues una ecuación universal, en el sentido de que todos los gases

cuyo comportamiento sea gobernado por la ecuación de Van der Waals, independientemente de sus peculiaridades, satisfacen la misma ecuación en forma reducida. Lo mismo que para la ecuación de Van der Waals, podríamos haber obtenido la forma reducida de otras ecuaciones de estado consideradas en la sección V.3.

Así pues, para dos gases diferentes pero que satisfacen la misma ecuación térmica de estado, si el mismo número de moles de ambos gases se encuentra a la misma presión reducida e igual temperatura reducida, el volumen reducido será también el mismo. Esto es lo que se denomina la **ley de estados correspondientes**, que enunciada de forma más general dice:

> ***Si dos sustancias que satisfacen la misma ecuación de estado tienen iguales los valores de dos de las variables reducidas, el valor de la tercera variable reducida será también igual.***

Los estados de las sustancias en que las variables reducidas tienen el mismo valor se llaman **estados correspondientes** y las sustancias que satisfacen esta ley de estados correspondientes se dice que son **termodinámicamente semejantes**.

Para comprender mejor el alcance y el significado de esta ley, vamos a considerar un ejemplo. Supongamos dos gases A y B que satisfacen ambos la misma ecuación de estado, por ejemplo, la de Berthelot, aunque naturalmente con unos valores de los parámetros característicos que son diferentes para cada gas. La aplicación de la ley de los estados correspondientes nos permite predecir datos termodinámicos de la sustancia B, a partir de un conocimiento detallado del gas A, termodinámicamente semejante al B, y si además se conocen las constantes críticas de B.

En efecto, supongamos un estado j del gas B definido por los valores $P_j$ y $T_j$ y del que se quiere determinar el valor del volumen específico $v_j$. Sean $P'_c$ , $T'_c$ , $v'_c$ las constantes críticas de B y llamemos $P_r = P_j / P'_c$ y $T_r = T_j / T'_c$ a la presión y temperatura reducidas en el estado j.

Consideremos el gas A cuyas constantes críticas son $P_c$, $T_c$, $v_c$ y busquemos el estado i ($P_i$, $T_i$), cuyas variables reducidas sean precisamente $P_r$ y $T_r$. Una vez identificado el estado i, su volumen específico será conocido, $v_i$ y por tanto, su volumen reducido $v_r = v_i / v_c$. Puesto que los estados i de A y j de B son correspondientes, el volumen reducido del estado j será también $v_r$ y por tanto, queda determinado el volumen del estado j, ya que $v_j = v_r \cdot v'_c$.

Sin embargo, la situación no es tan sencilla como se presenta aparentemente. En efecto, para que una ecuación pueda ser reducida a su forma adimensional, el número de constantes características que aparece en la ecuación no puede ser mayor que el de las ecuaciones independientes que definen las propiedades de la superficie de estados que representa esa ecuación. Esas ecuaciones independientes son tres: la propia ecuación de estado y las dos ecuaciones (4.24) en el punto crítico.

Por consiguiente, ecuaciones como la de Benedict-Webb-Rubbin, en la que aparecen ocho constantes, no podrán escribirse en forma adimensional. Con todo rigor, la ley de estados correspondientes no es pues válida, de forma que no existen sustancias termodinámicamente semejantes.

No obstante, la experiencia demuestra que la ley de estados correspondientes se cumple aproximadamente para una serie de sustancias reales. Así, se ha comprobado que esa ley se satisface con tanta mayor exactitud cuanto más próximas están las sustancias en cuanto a su composición, propiedades fisicoquímicas, etc.

De acuerdo con esta idea y como ya veremos más adelante, se han clasificado a las sustancias en diferentes grupos y para cada grupo se ha determinado $v_r = f\ (P_r,\ T_r)$ haciendo un promedio de los valores reales de $P_r$, $v_r$, $T_r$ de aquellas sustancias del grupo cuyos datos se conocen. De esta manera, para las demás sustancias del grupo el valor de $v_r$ se determina a partir de la función P $(P_r,\ T_r\ )$ que ha sido definida. Indudablemente, este método es una aproximación, pero tiene un gran interés para hacer una primera evaluación de los datos termodinámicos de aquellas sustancias de las que no se dispone información experimental.

## V.7 EL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD.

Ya hemos dicho que solamente en las zonas de la superficie de estados en que las presiones son relativamente bajas y las temperaturas elevadas, el comportamiento de los gases reales se aproxima al de los gases ideales, descrito por la ecuación térmica Pv = RT. Asimismo, hemos visto que se han propuesto diversas ecuaciones de estado que se ajustan más o menos al comportamiento de las sustancias en las distintas regiones de la superficie de estado.

Ahora bien, interesa poder seguir utilizando las ecuaciones de estado con el formato de la de los gases ideales, aunque claro está, para tener alguna exactitud es necesario introducir algún tipo de corrección. Esta divergencia entre el comportamiento de la sustancia real y el del gas ideal se expresa mediante el **factor de compresibilidad.**

Para un gas que se encuentra a la temperatura T y presión P, se define el factor de compresibilidad Z como la relación entre el volumen real ocupado por el gas, v, y el que ocuparía si fuese un gas ideal, v*, a esa misma presión y temperatura. Así pues,

$$Z = \frac{v}{v^*} = \frac{p\ v}{RT} \tag{5.19}$$

Recordando la ecuación de estado en la forma del virial, podemos escribir;

$$Z\ (P,T) = 1 + B'\,(T)\ \ P + C'\ \ (T)\ \ P^2 + \ldots \tag{5.20}$$

De la definición se deduce que, cualquiera que sea P y T, para un gas ideal se tiene que Z = 1. En el caso de un gas real, Z ≠ 1 y resulta tanto más diferente de la unidad cuanto mayor es su discrepancia respecto al comportamiento de gas ideal. Cuando la presión disminuye, el comportamiento del gas se aproxima al del gas ideal, de manera que para todas las sustancias, se verifica que:

$$\lim_{P \to 0} Z\ (P,T) = 1 \tag{5.21}$$

Así pues, conociendo Z (P, T), se puede determinar el volumen específico a cualquier temperatura y presión, ya que v = Z RT/P. En la figura 5.4. representamos el valor de Z en función de la presión y con la temperatura como parámetro, para el gas metano. Estas isotermas son en definitiva las curvas de Amagat que veíamos en la lección III.

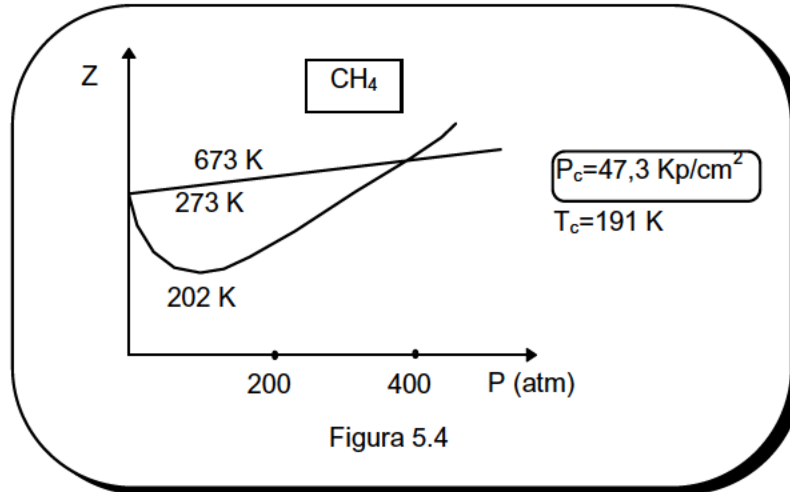



Figura 5.4

De manera similar, para un valor del volumen específico v y una temperatura T, el factor de compresibilidad se puede interpretar como la relación entre la presión a la que se encuentra el gas respecto a la que se encontraría si fuese un gas ideal, esto es:

$$Z = \frac{P}{P^*} \qquad (5.22)$$

siendo así, que según la ecuación del virial, se tiene,

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \ldots \qquad (5.24)$$

Igualmente a una presión P y volumen específico v, Z representa la relación entre la temperatura a la que se encontraría el gas ideal y la temperatura del gas real, es decir:

$$Z\,(P,T) = T^*/\,T$$

El factor de compresibilidad está ligado con los coeficientes térmicos del sistema. En efecto, de la definición de Z se tiene

$$\ln Z = \ln v + \ln P - \ln R - \ln T$$

y por tanto

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T} = \alpha - \frac{1}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial P}\right)_T + \frac{1}{P} = -k_T + \frac{1}{P} \qquad (5.25)$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_v - \frac{1}{T} = \beta - \frac{1}{T}$$

## V.8 DIAGRAMA GENERALIZADO DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD.

En la figura 5.4. se han representado las líneas isotermas en un diagrama del factor de compresibilidad para el metano. En principio, necesitaríamos un diagrama de este tipo para cada una de las diferentes sustancias. Ahora bien, si expresamos Z en función de las variables reducidas se tiene,

$$Z = \frac{P_c\ v_c}{R\ T_c}\ \frac{P_r\ v_r}{T_r} = Z_c\ \frac{P_r\ v_r}{T_r}$$

donde $Z_c$ es el factor de compresibilidad en el punto crítico. Si admitimos que es válida la ley de estados correspondientes, ello significa que $v_r = \psi\ (P_r\ ,\ T_r)$ y por tanto,

$$Z = Z\ (P_r,\ T_r,\ Z_c) \qquad (5.26)$$

Admitiendo pues estas aproximaciones, nos encontramos con que podemos construir un **diagrama generalizado del factor de compresibilidad**, donde se representa Z en función de $P_r$ y con $T_r$ como parámetro.

Este diagrama ha sido elaborado a partir de datos experimentales de sustancias bien conocidas. Para ello se clasificaron las distintas sustancias según su naturaleza en diferentes grupos y de cada grupo se eligió la sustancia característica más representativa. Una vez representados gráficamente los valores experimentales correspondientes a cada una de esas sustancias, se efectuó el mejor ajuste para obtener así las líneas isotermas del diagrama, ver figura 5.5.

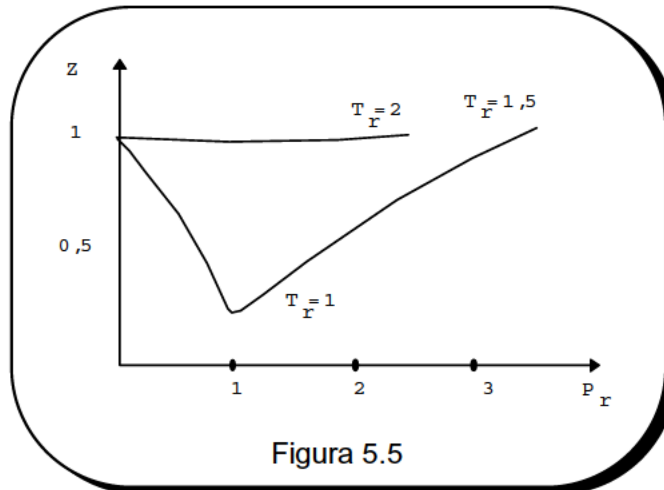



Figura 5.5

Evidentemente, esta gráfica generalizada está basada en una serie de hipótesis simplificadoras y es, por tanto, una aproximación. Sin embargo, es una aproximación suficiente para la mayoría de los cálculos en ingeniería. Por supuesto que no debe de utilizarse cuando se dispone de información experimental PVT de la sustancia en cuestión. Su mayor interés estriba en proporcionar una estimación muy aceptable del comportamiento PVT, en ausencia de medidas precisas.

Para poder utilizar esta diagrama se necesita conocer las constantes críticas $P_c$ y $T_c$. Conocidas éstas, para determinar el volumen específico de un estado definido por la presión P y temperatura T, hallaremos en primer lugar las variables reducidas $P_r = P/P_c$ y $T_r = T/T_c$. Con estos valores entramos en el diagrama y leemos Z y una vez conocido éste, el valor de v será v = Z RT / P.

Aunque mucho menos frecuentemente, a veces se dispone de datos (P,v) o bien (v,T) y se trata por tanto de determinar la temperatura o la presión respectivamente. Este problema podría resolverse mediante iteraciones sucesivas. Por ejemplo, dados los valores de v y T, se tiene

$$Z = \frac{v}{RT} P = k\ P$$

donde k es una cierta constante conocida.

Así, en una primera iteracción, supondríamos Z = 1 y de la relación anterior, obtendríamos un valor de la presión $P_1 = 1/k$. Con este valor de la presión y con el de la temperatura, determinaríamos las variables reducidas y entraríamos al diagrama para leer un cierto valor de Z. A partir de este valor de Z y con la relación anterior, hallaríamos un nuevo valor de P, que nuevamente lo utilizaríamos para entrar en el diagrama y así sucesivamente, hasta lograr la convergencia deseada en el proceso iterativo descrito.

Para evitarnos este proceso de iteración, sería interesante tener dibujadas en el diagrama las líneas de volumen reducido. Ahora bien, dado que el volumen crítico $v_c$ no se conoce con mucha precisión y desde luego los valores de $P_c$ y $T_c$ se miden con mucho menos error, es preferible utilizar el **pseudovolumen crítico** $v'_c$, que representa

el volumen que ocuparía esa sustancia si en el punto crítico se comportarse como gas ideal, es decir:

$$v'_c = R\ T_c\ /\ P_c \tag{5.28}$$

Así pues, en el diagrama se dibujan las **líneas de pseudovolumen reducido** $v'_r$ constante, siendo:

$$v'_r = \frac{v}{v'_c} = \frac{v\ P_c}{R\ T_c} \tag{5.29}$$

por lo que nuevamente los datos que se necesitan para trabajar con el diagrama son $P_c$ y $T_c$.

Así, conocidos P y v de un cierto estado, determinamos $P_r$ y $v'_r$ y de esa manera entramos en el diagrama y leemos el valor de Z correspondiente. Conocido Z calculamos $T = Pv/ZR$. Igualmente, si nos especifican el estado con la temperatura y el volumen, determinamos $T_r$ y $v'_r$ y allí donde se cortan esas líneas leemos en la abcisa correspondiente el valor de $P_r$ y a partir de él, obtenemos la presión en ese estado.

Observando un diagrama generalizado del factor de compresibilidad se pueden hacer unos comentarios generales sobre el comportamiento de los gases:

1. Para $T_r > 2{,}5$, se tiene que $Z > 1$, cualquiera que sea la presión; por consiguiente, el volumen específico de un gas real es siempre mayor que el del gas ideal.

2. Para $T_r < 2{,}5$ y para bajas presiones, se tiene que $Z < 1$, lo que quiere decir que los gases reales son más compresibles que los ideales. Sin embargo, a presiones elevadas $Z > 1$, es decir en esas condiciones los gases reales son menos compresibles.

La explicación cinética que podría darse a este comportamiento es que, a bajas presiones, las fuerzas atractivas son más apreciables y ello implica que el volumen ocupado por el gas es menor. Por el contrario, a presiones elevadas, la interacción entre las moléculas será de tipo repulsivo, ya que en promedio habrá más moléculas a distancias $r > r_o$. Además, habrá que tener en cuenta el volumen propio de las moléculas, que a bajas presiones es despreciable.

3. Cuando $P_r > 10$, la desviación del comportamiento respecto al gas ideal es de varios cientos por ciento.

4. El valor de $Z_c$ no se puede obtener del diagrama, puesto que la isoterma reducida $T_r$=1 es vertical en $P_r$=1. Esto es precisamente así, porque $Z_c$ tiene valores distintos para las diversas sustancias.

## V.9 APLICACIÓN DEL DIAGRAMA GENERALIZADO DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD EN MEZCLAS DE GASES.

Hemos visto en el apartado anterior cómo utilizando el diagrama del factor de compresibilidad podemos determinar, para un gas real cualquiera, el valor de una de las variables P, v, T en función de las otras dos. Vamos ahora a estudiar cómo podríamos utilizar este mismo diagrama en el caso de una mezcla de gases reales.

Supongamos una mezcla de c gases distintos, siendo $N_1$, $N_2$,... $N_c$ el número de moles. Se trata de determinar el volumen v de la mezcla, conocida la presión P y temperatura T.

En una primera aproximación, podemos admitir que se satisface la ley de Amagat, es decir

$$V = \sum_{i=1}^{c} V_i \quad (P, T)$$

pero siendo ahora

$$P\ V_1\ (P, T) = N_1\ Z_1\ (P, T)\ RT$$

$$P\ V_2\ (P, T) = N_2\ Z_2\ (P, T)\ \ RT$$

" " " " "

" " " " "

y para la mezcla

$$P\ V = N\ Z_m\ (P, T)\ RT$$

donde

$$N = \sum_{i=1}^{c} N_i$$

De estas ecuaciones se deduce que

$$Z_m\ (P, T) = \sum_{i=1}^{c} x_i\ Z_i\ (P, T) \qquad (5.30)$$

Así pues, para determinar el factor de compresibilidad de la mezcla, $Z_m$, se evalúan en primer lugar los factores de compresibilidad de cada uno de los gases, a la presión P y temperatura T y mediante aplicación de la fórmula (5.30), se determina $Z_m$. Conocido $Z_m$, se obtiene v de forma inmediata.

Otro método más rápido y que permite obtener resultados con errores no demasiado importantes es el de **Kay**. Consiste en calcular la presión crítica y temperatura crítica aparentes (no reales) de la mezcla, según las fórmulas siguientes:

$$P'_c = \sum_{i=1}^{c} x_i \ P_{ci}$$

$$T'_c = \sum_{i=1}^{c} x_i \ T_{ci}$$

Con estos valores, se entra en el diagrama y se calculan las coordenadas “pseudo-reducidas”, leyéndose directamente el valor de Z. Como hemos dicho antes, estos valores $P'_c$ y $T'_c$ así calculados no tienen ningún significado físico.

Supongamos ahora que sea conocido v y T y se trata de determinar la presión P de la mezcla. En una primera aproximación, podemos aceptar como válida la ley de Dalton, de forma que se tiene

$$P = \sum_{i=1}^{c} P_i \ (v, T)$$

siendo ahora

$$P_1 \ (v, T) \ v = N_1 \ Z_1 \ (v_1, T) \ \ RT$$

$$P_2 \ (v, T) \ v = N_2 \ Z_2 \ (v_2, T) \ \ RT$$

" " " " "

" " " " "

y para la mezcla

$$P \ v = N \ Z_m \ RT$$

de manera que

$$Z_m = \sum_{i=1}^{c} x_i \ Z_i \ (v_i \ , T) \qquad (5.31)$$

siendo $v_i = V / N_i$, el volumen molar del componente i.

Así, pues, para determinar el factor de compresibilidad de la mezcla, se evalúan en primer lugar los factores de compresibilidad de cada gas, utilizando como variables independientes T y $v_i$ y mediante (5.31), se obtiene $Z_m$.

## V.10 CORRELACIONES GENERALIZADAS DE TRES PARÁMETROS.

Como acabamos de ver, la ventaja de una correlación generalizada estriba en que puede emplearse para predecir propiedades termodinámicas de materiales de los que se tienen muy pocos datos experimentales. Así, el diagrama generalizado del factor de compresibilidad solamente requiere conocer la presión crítica y temperatura crítica.

Tal y como hemos dicho, este diagrama está basado en la ley de estados correspondientes, de forma que considera que $Z_c$ es el mismo para todas las sustancias. Esta hipótesis es evidentemente una aproximación, como lo evidencian los datos experimentales de una gran variedad de sustancias, por lo que se han desarrollado correlaciones generalizadas que incorporan un tercer parámetro, para contrarrestar así las limitaciones de la ley de estados correspondientes.

**Factor de Compresibilidad Crítico.**

Originalmente, ese tercer parámetro era precisamente el valor del factor de compresibilidad en el punto crítico $Z_c$ . Puesto que los valores de $Z_c$ varían entre 0,22 y 0,29 con un valor modal de 0,27, Lyderseen - Greenkorn - Houges prepararon unas tablas para $Z_c = 0,27$, con factores de corrección para $Z_c > 0,27$ y $Z_c < 0,27$, obteniéndose un buen ajuste a los resultados experimentales tanto para la fase de vapor como de líquido.

Entrando en las tablas con los valores de $P_r$ y $T_r$ se obtiene un valor de Z, que corresponde a $Z_c = 0,27$. Para valores distintos de $Z_c$, se corrige ese valor leído en la forma siguiente

$$Z = Z_{leida} + D\ (Zc - 0,27)$$

donde D es un parámetro que aparece en las tablas y que toma unos valores $D_a$ para $Z_c > 0,27$ y $D_b$ para $Zc < 0,27$.

**Factor acéntrico.**

Actualmente el parámetro más generalmente utilizado es el denominado **factor acéntrico**, que fue sugerido por K.S. Pitzer.

El factor acéntrico de una sustancia se define en función de la presión de vapor. Puesto que el logaritmo de la presión de vapor es aproximadamente lineal con la recíproca de la temperatura absoluta, se puede escribir

$$\log\ P_r^{sat} = a - \frac{b}{T_r}$$

donde $P_r^{sat}$ es la presión de vapor reducida, $T_r$ es la temperatura reducida y a, b son sendas constantes. Dado que la curva de presión de vapor llega hasta el punto crítico y en él, $P_r^{sat} = 1$ y $T_r$=1, se tiene que

$$a = b$$

por lo que la ecuación de la presión de vapor reducida se escribirá

$$\log P_r^{sat} = a\left(1 - \frac{1}{T_r}\right)$$

Si la ley de estados correspondientes fuese exacta, todas las sustancias tendrían la misma curva de presión de vapor en forma reducida y por consiguiente, la pendiente a sería idéntica para todas ellas. Sin embargo, esto no es así y esa pendiente tiene un valor característico para cada material, véase figura 5.6. Puesto que la pendiente a no se define con la suficiente precisión, al no ser esa relación exactamente lineal, está claro que no puede utilizarse como tercer parámetro en las correlaciones generalizadas.

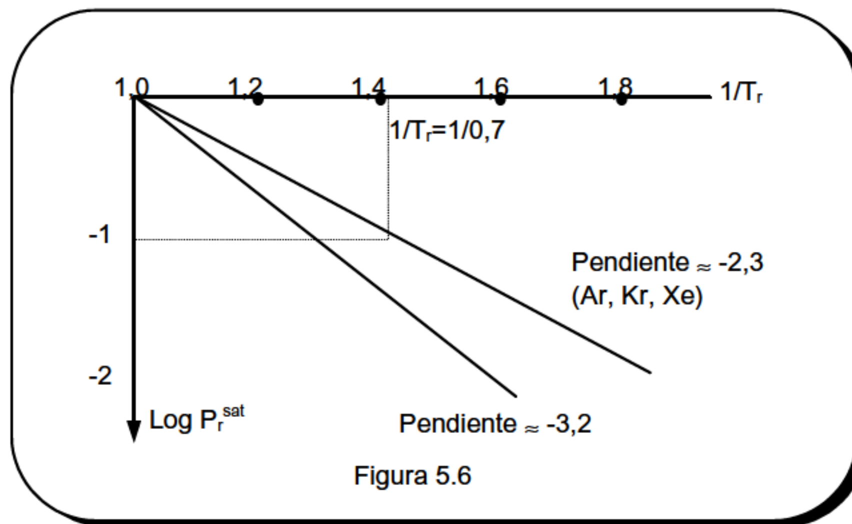


Figura 5.6

Pitzer observó que los datos del Ar, Kr y Xe quedaban situados en la misma línea y que para una $T_r$ = 0,7 dicha línea pasa por $\log P_r^{sat} = -1$ . Así, resulta que la ubicación de la curva de presión de vapor reducida para una sustancia dada, se puede definir por la diferencia entre el valor de $\log P_r^{sat}$ para ese fluido y el de los gases nobles Ar, Kr, Xe, ambos a la temperatura reducida $T_r$ = 0,7. En función de esta idea, definió el **factor acéntrico** según

$$\omega = -\log\left(P_r^{sat}\right)_{T_r=0,7} - 1,00 \tag{5.33}$$

Por consiguiente, para determinar el factor acéntrico basta conocer $P_c$, $T_c$ y una sola medida de la presión de vapor, hecha a la temperatura $T_r$ = 0,7. En la tabla 5.1. se presentan los valores del factor acéntrico para algunas sustancias de interés.

***Tabla 5.1***

| ***Valores del factor acéntrico*** | |
|---|---|
| ***Sustancia*** | $\omega$ |
| Metano | 0,007 |
| Propano | 0,145 |
| n-butano | 0,193 |
| Acetileno | 0,184 |
| Agua | 0,348 |
| Amoniaco | 0,250 |

La idea básica de las correlaciones de tres parámetros sugerida por **Pitzer** estriba en que, todos los fluidos que tienen el mismo factor acéntrico $\omega$ presentan el mismo valor de Z cuando las variables reducidas $P_r$ y $T_r$ son iguales. Para valores de $v_r \geq 2$, Pitzer considera que es suficiente la aproximación de la ecuación del virial hasta el segundo coeficiente, de forma que

$$Z = 1 + \frac{B'P}{R\,T} = 1 + \frac{B'P_c}{R\,T_c}\;\frac{P_r}{T_r}$$

La cantidad $B'\,P_c/R\,T_c$ es adimensional y se puede considerar como el $2^{do}$ coeficiente del virial reducido. Dado que B' es una función exclusiva de la temperatura, cualquier correlación generalizada de B' dependerá solamente de la temperatura reducida. Así Pitzer propuso la correlación de la forma

$$\frac{B'P_c}{R\,T_c} = B^o + \omega\,B^1 \qquad (5.34)$$

donde $B^o$ y $B^1$ son funciones exclusivamente de la temperatura reducida, siendo

$$B^o = 0{,}083 - \frac{0{,}422}{T_r^{\;1{,}6}}$$

$$B^1 = 0{,}139 - \frac{0{,}172}{T_r^{\;4{,}2}}$$

Para valores de $v_r < 2$, Pitzer propuso para el factor de compresibilidad la correlación de la forma:

$$Z = Z^o\left(P_r, T_r\right) + \omega\,Z^1\left(P_r, T_r\right) \qquad (5.35)$$

donde $Z^o$ y $Z^1$ son ciertas funciones complejas de $P_r$ y $T_r$ . Puesto que para los gases Ar, Xe, Kr se tiene que $\omega = 0$, es evidente que $Z^o$ ($P_r$, $T_r$) se basa en datos experimentales P-V-T correspondientes a esos gases inertes.

Las correlaciones de Pitzer proporcionan resultados fiables para gases de moléculas no polares o levemente polares, siendo el error máximo del orden del 3%. Cuando se aplican a gases polares, los errores aumentan pudiendo llegar al 10% y en el caso de gases que se asocian, los errores pueden ser muy importantes. Además, estas correlaciones tampoco dan buenos resultados para gases que manifiestan efectos cuánticos, como pueden ser el helio y el hidrógeno, aunque para ambos se dispone de abundante información experimental.

# *BIBLIOGRAFIA.*

1. Hougen O.A., Watson K.M. y Ragatz R.A., Principios de los Procesos Químicos, Tomo II, Reverté, Barcelona, 1.964.

2. Chao K.C y Greenkorn R.A., Thermodynamics of Fluids, Marcel Dekker, 1.975.

3. Reid R.C., Prausnitz J.M. y Sherwood T.K., The properties of Gases and Líquids, 3º ed, Mc Graw - Hill, 1.977.

4. Diaz Calleja R., Propiedades y correlaciones PVT de gases y líquidos, Centro de Publ. de la E.T.S. de I.I. de Valencia, Valencia, 1.981.

5. Martin J.J., Equations of State en ‘Applied Thermodynamics’, A.C.S., 1.968.

6. Kauzman W., Teoría cinética de los gases, Vol 1 de Propiedades Térmicas de la materia, Reverté, 1.970.

7. Smith J.M y Van Ness M.C., Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Mc Graw - Hill, 1.980.

8. Lelan T.W. y Chappelear P.S., The Corresponding States Principle, en ‘Applied Thermodynamics’, A.C.S., 1.968.

# LECCIÓN VI EL TRABAJO EN LA TERMODINÁMICA

## VI.1 EL CONCEPTO DE TRABAJO EN MECÁNICA.

El trabajo en Termodinámica es una extensión y generalización del concepto de trabajo en Mecánica, consecuencia lógica de la mayor variedad de fenómenos que la Termodinámica considera.

La definición más elemental de trabajo en Mecánica se formula en relación con el sistema mecánico más simple, un punto material en equilibrio. Así, consideremos el punto material m y elijamos un sistema de referencia cartesiano. Supongamos que el punto m se desplaza a lo largo de la trayectoria definida por la línea C bajo la acción de un campo de fuerzas externo $\overline{F}\ (\overline{r})$, donde $\overline{r}$ es el radio vector a partir del origen elegido, ver figura 6.1. Este desplazamiento es cuasiestático, viniendo definida la fuerza opositora por el campo vectorial $-\overline{F}\ (\overline{r})$.

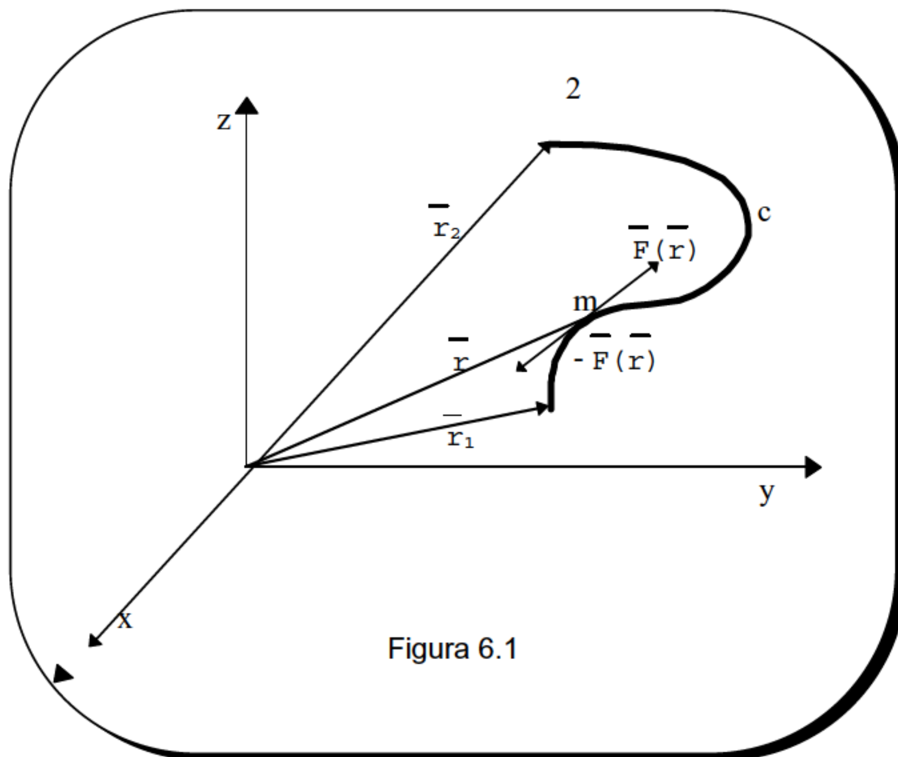


Figura 6.1

Se define el trabajo como la integral de línea en el campo de fuerzas, evaluado a lo largo de la curva C desde el punto inicial 1 al final 2. Por lo tanto, se tiene que

$$W = \int_{r_1}^{r_2} \bar{F}\ d\bar{r} \quad \text{, a lo largo de C} \tag{6.1}$$

Es interesante explicitar las operaciones a realizar para la evaluación del trabajo W a partir de su definición. Siendo $\mathbf{\bar{F}} = \mathbf{F_x \bar{i}} + \mathbf{F_y \bar{j}} + \mathbf{F_z \bar{k}}$, el integrando puede escribirse según:

$$\mathbf{\bar{F}\ d\bar{r} = F_x(x,y,z)\ dx + F_y\ (x,y,z)\ dy + F_z\ (x,y,z)\ dz}$$

Hemos de tener presente que la integral se calcula a lo largo de la curva C, de ecuación conocida. En definitiva, el trabajo W es

$$W = \int_{x_1}^{x_2} F_x\left[x, y(x), z(x)\right] dx + \int_{y_1}^{y_2} F_y\left[x_1(y), y, z(y)\right] dy + \int_{z_1}^{z_2} F_z\left[x_1(z), y(z), z\right] dz$$

donde y(x), z(x), .... y(z) son las expresiones que se obtienen a partir de la ecuación de la línea C.

En el estudio de la Termodinámica, la notación utilizada está íntimamente ligada con las correspondientes cantidades físicas. En este sentido, es conveniente introducir un símbolo para representar al integrando de (6.1), es decir, para el trabajo elemental. Así

$$dW = \bar{F} \bullet d\bar{r} = F_X \ .\ dx + F_Y \ .\ dy + F_Z \ .\ dz$$

No obstante, este símbolo puede ser equívoco si no se tiene en cuenta claramente que el trabajo W se calcula a lo largo de la línea C, es decir, que el valor de W sería diferente si el camino considerado fuera otro distinto C'. Esto significa que **no existe** una función W = W (x,y,z) tal que:

$$W(x + dx, y + dy, z + dz) - W(x,y,z) = dW$$

o dicho en otras palabras, no existe una función W (x,y,z), tal que,

$$F_X = \frac{\partial W}{\partial x},\ F_Y = \frac{\partial W}{\partial y}, ..........$$

De manera general, podemos afirmar que el trabajo realizado por un punto material que se desplaza en un campo de fuerzas entre dos punto fijos depende de la trayectoria. Utilizando la terminología de la Termodinámica, diremos que el trabajo en Mecánica no es ni una propiedad ni un potencial.

Hay, sin embargo, un caso particular en el que el trabajo W no depende de la trayectoria particular considerada. En efecto, cuando el campo de fuerzas es **conservativo** o irrotacional, en ese caso

$$\nabla \wedge \overline{F} = 0$$

y entonces $\overline{F}$ deriva de un potencial escalar $\phi$, siendo

$$\overline{F} = -\nabla \phi$$

Por consiguiente,

$$dW = \overline{F}\, d\overline{r} = -\nabla \phi \;\; d\overline{r} = -d\phi$$

y el trabajo entre los puntos 1 y 2 es

$$W = \int_1^2 dW = -\int_1^2 d\phi \; = \phi_1 - \phi_2$$

siendo por tanto independiente del camino de integración considerado.

Un ejemplo de campo de fuerzas irrotacional es el campo gravitatorio. En efecto, si elegimos unos ejes cartesianos en los que el centro de la tierra esté situado en el origen, la fuerza gravitatoria sobre una masa m situada en un punto de coordenadas $\overline{r}$ (x,y,z) tiene las siguientes componentes,

$$F_x = -G\ M\ m \frac{x}{r^3} \quad ; \quad F_y = -G\ M\ m \frac{y}{r^3} \quad ; \quad F_z = -G\ M\ m \frac{z}{r^3}$$

donde M es la masa de la tierra y G la constante de gravitación universal.

Existe por tanto una función potencial, tal que $\overline{F} = -\nabla\phi$, siendo

$$\phi = G\ \frac{M\ m}{r} \qquad \text{ya que} \qquad \nabla\left(1/r\right) = -\frac{\nabla r}{r^2}$$

Así pues, el trabajo debido al campo gravitatorio en el desplazamiento de la masa m entre dos puntos l y 2, será

$$W = -G\ M\ m \int_{r_1}^{r_2} d(1/r) = G\ M\ m \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$$

Siendo $\overline{g}$ la aceleración local, se tiene

$$G\,M\,m\,\frac{\overline{r}}{r^3} = m\,\overline{g}$$

y por tanto

$$W = m\,g\,(r_1 - r_2)$$

independiente de la trayectoria seguida. Igualmente, el campo eléctrico es conservativo y deriva por tanto de un potencial electrostático.

## VI.2 LA DEFINICIÓN DE TRABAJO EN TERMODINÁMICA.

Hemos dicho anteriormente que en Termodinámica el concepto de trabajo es más general que el que se define en Mecánica y que hemos visto en la sección anterior. Al generalizar ese concepto de trabajo, se debe intentar separarlo de la necesidad de considerar fuerzas, aunque eso sí, preservando sus características físicas esenciales.

En este sentido, hay un aspecto fundamental en la definición anteriormente vista de trabajo y que es necesario tenerla presente. En efecto, el trabajo no ha sido asociado a una posición particular de la masa o a una configuración especial del campo de fuerzas, es decir, no está ligado a un estado particular del sistema. Se realiza trabajo cuando la masa ha cambiado de posición, es decir, cuando tiene lugar un proceso.

Antes de generalizar la definición de trabajo, vamos a poner de manifiesto que el trabajo mecánico lo podemos considerar siempre equivalente a la variación de altura de un peso en el campo gravitatorio. En efecto, sea la figura 4.2 en la que sobre la masa m actúa el campo de fuerzas $\overline{F}$, mientras que el medio exterior ejerce la fuerza $-\overline{F}$ que mantiene el equilibrio estático. Se realiza trabajo cuando la masa se desplaza.

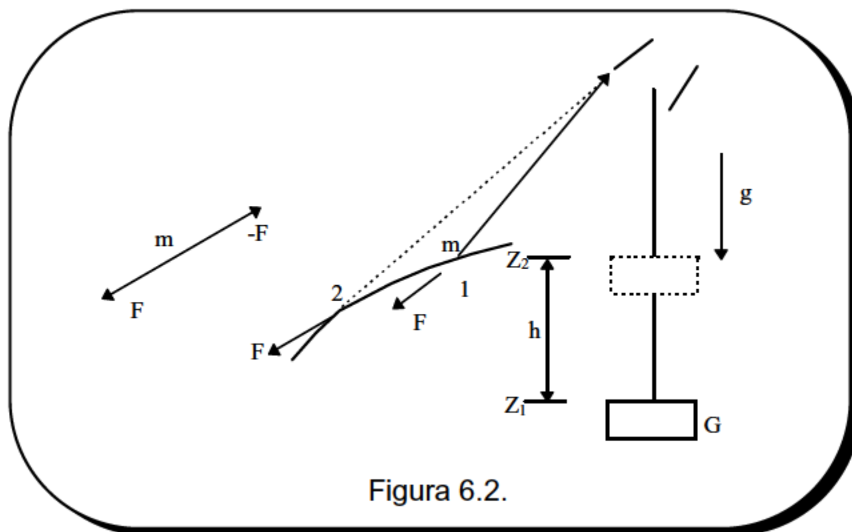



Figura 6.2.

Imaginemos que reemplazamos los alrededores (la fuerza $-\overline{F}$) por un mecanismo ficticio cuya misión es suministrar la fuerza $-\overline{F}$ mediante un peso G en un campo gravitatorio uniforme y ficticio. Todas las poleas, mecanismos de transmisión, etc., que sean necesarios se considerará que son ideales, es decir, no existen rozamientos. Un dispositivo de esta naturaleza se muestra en el esquema de la figura 6.2.

De esta manera, es siempre posible asegurar que para cada desplazamiento elemental de la masa m, se cumple que

$$dW = \overline{F}\ d\overline{r} = G\ dz$$

y para el proceso total entre los puntos 1 y 2, se tiene:

$$W = G \cdot (z_2 - z_1) = G \cdot h$$

Una vez adoptado este modo de descripción, definimos el trabajo en Termodinámica de la forma siguiente:

> ***Cuando una interacción entre dos sistemas cerrados es tal que lo que ocurre en cada uno de ellos podría haber sido llevado a cabo de forma que el único efecto externo a ambos hubiera sido la variación de nivel de un peso, se dice que entre los sistemas tiene lugar una interacción de trabajo puro y que se transfiere trabajo entre ambos.***

Es importante resaltar que en esta definición decimos "podría haber sido llevado a cabo", es decir, nos referimos a un proceso alternativo entre los mismos estados inicial y final, pero de manera que el único efecto exterior a cada sistema fuera la variación de nivel de un peso. Este proceso alternativo será un proceso cuasiestático, en el que la variación de nivel del peso se realice a una velocidad infinitesimal. Evidentemente, esto no quiere decir que cuando se desplaza un peso a velocidad finita no hay trabajo intercambiado; simplemente, lo que ocurre es que para definir con rigor el trabajo, necesitamos referirnos a una situación que pueda ser establecida sin ninguna ambigüedad.

La definición anterior implica por tanto que, para comprobar si en una interacción hay trabajo intercambiado es necesario considerar lo que pasa en el sistema y el medio exterior, no solamente el efecto en uno de ellos. Con el fin de aclarar estas ideas, vamos a considerar un ejemplo.

Supongamos una batería eléctrica cuyos bornes están conectados a una resistencia, tal como se muestra en la figura 6.3. Cuando se cierra el circuito, circulará una corriente eléctrica y como consecuencia la resistencia se calienta. Entre la batería (sistema X) y la resistencia (sistema Y) ha habido evidentemente una interacción. Ahora bien, ¿podemos llamar trabajo a esa interacción?.

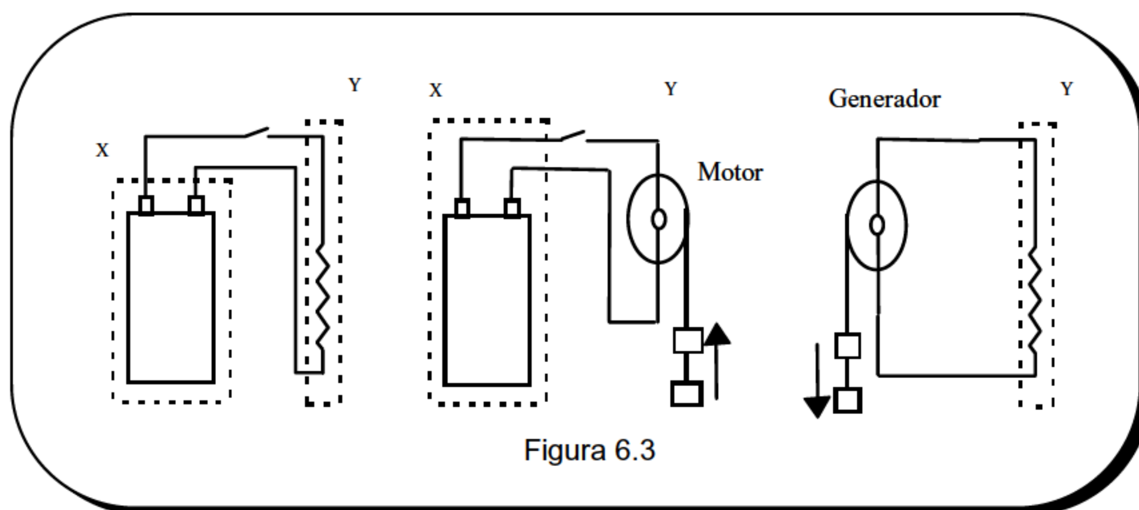



Figura 6.3

Desde el punto de vista de la Mecánica no existe trabajo, en cuanto que no hay una fuerza cuyo punto de aplicación se desplaza. Veamos si, según la definición anterior, podemos considerar que entre los sistemas X e Y existe trabajo intercambiado.

En primer lugar habría que decir que la batería X no es estrictamente un sistema cerrado, ya que de su borne negativo sale un flujo de electrones. Sin embargo, en régimen estacionario, un número igual llega a su polo positivo, por lo que tanto X como Y podemos considerarlos como sistemas cerrados. Así pues, si comprobamos que el flujo de electrones entre los dos sistemas puede ser reproducido, siendo el único efecto exterior a cada sistema la variación de nivel de un peso, estaremos demostrando que el flujo de electricidad puede ser considerado como un medio transmisor de trabajo entre los dos sistemas.

Sea un cierto intervalo de tiempo durante el cual el sistema X suministra una corriente eléctrica al Y y éste se calienta. El mismo fenómeno ocurriría en los límites de ambos sistemas si reemplazáramos el sistema Y por un motor ideal, de forma que la corriente eléctrica daría lugar a la elevación de un peso. Igualmente, podríamos reemplazar la batería por un generador ideal accionado por un peso cuya altura desciende, ver figura 6.3.

En definitiva, el único efecto externo al sistema X y al Y hubiera sido en cada caso la variación de nivel de un peso. Por consiguiente, de acuerdo con la definición, la interacción entre la batería y la resistencia supone un intercambio de trabajo, al que se denomina trabajo eléctrico.

Resaltaremos nuevamente que el trabajo es transitorio, persiste mientras tenga lugar la interacción entre los sistemas considerados, es decir, el trabajo no está asociado a un estado particular de los sistemas.

**Signo del Trabajo.**

Por último, antes de proceder a la evaluación del trabajo y puesto que un sistema puede recibir o dar trabajo, es necesario establecer un criterio sobre el signo. El criterio que adoptamos en este curso consiste en considerar positivo el trabajo que sale del

sistema y por consiguiente, negativo el suministrado al sistema, ver figura 6.4. Desde un punto de vista técnico, es un criterio muy razonable, puesto que como ya veremos a lo largo del curso, lo que nos interesa de un sistema es precisamente el trabajo que nos puede suministrar y es por tanto lógico asignarle un signo positivo a ese trabajo.

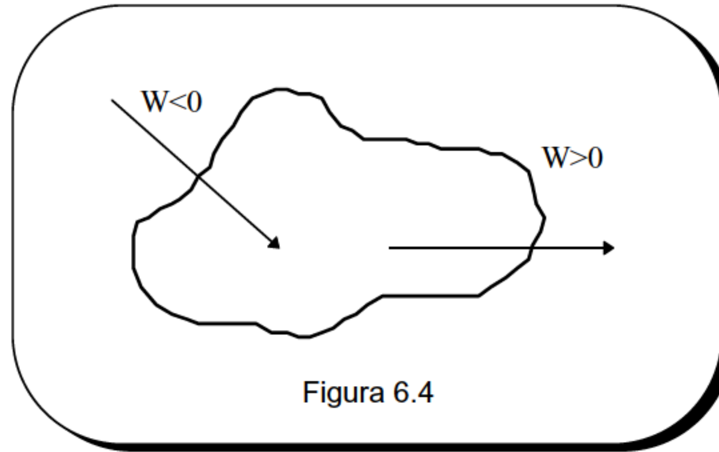


Figura 6.4

## VI.3 TRABAJO VOLUMÉTRICO.

Estudiamos ahora el trabajo intercambiado por un sistema cerrado, homogéneo y en reposo, asociado a la variación de volumen y como consecuencia de las fuerzas normales que actúan sobre sus límites. Al trabajo ligado a ese desplazamiento de fuerzas le llamamos trabajo volumétrico, de expansión, si el incremento de volumen es positivo y de compresión si el volumen disminuye.

Si las fuerzas normales que actúan sobre los límites del sistema representan una presión distribuida uniformemente, la expresión diferencial del trabajo resulta

$$dW = F_e \, dl = P_e \, A \, dl = P_e \, dV \qquad (6.2)$$

y para una variación de volumen entre $V_1$ y $V_2$, el trabajo volumétrico total intercambiado será

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV \qquad (6.3)$$

Esta expresión es efectivamente coherente con el criterio de signos adoptado. Si se trata de una expansión, $V_2 > V_1$ , la integral es positiva y efectivamente el trabajo es cedido por el sistema. Por el contrario, en una compresión, $V_2 < V_1$, y el trabajo es cedido al sistema, de forma que su signo ha de ser negativo.

Consideremos un ejemplo de aplicación de la expresión (6.3) para el cálculo del trabajo volumétrico intercambiado por un sistema. Sea un gas contenido en el interior de un cilindro-émbolo, inicialmente ocupando el volumen $V_1$.

Sobre la cara externa del embolo actúa la presión atmosférica $P_a$ y suponemos que a través del eje del émbolo se transmite la fuerza F. La fuerza que ejerce el gas sobre la

cara interna del émbolo suponemos que es mucho mayor que la resultante de las que actúan sobre la cara externa, pero el émbolo está en reposo merced a unos topes, ver figura 6.5.

En un momento dado se quitan los topes y el gas se expansiona bruscamente desplazando rápidamente al émbolo hasta ocupar un volumen final $V_2$.

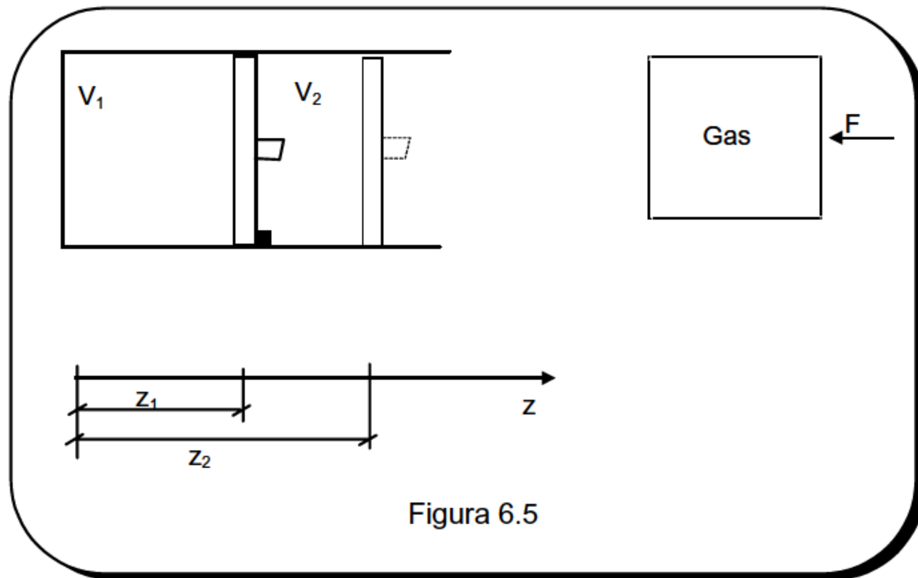



Figura 6.5

El gas en su expansión realiza un trabajo, al desplazar el punto de aplicación de las fuerzas que el émbolo ejerce sobre él. Vamos a llamar $F_z$ a la componente normal, según el eje z, de la resultante de dichas fuerzas. El trabajo cedido por el gas es

$$W_{12} = \int_{z_1}^{z_2} F_z \, dz$$

Ahora bien, siendo A la superficie del émbolo, podemos introducir el campo escalar $P_e$, de forma que el trabajo realizado por el gas en la expansión es

$$W_{12} = \int_{z_1}^{z_2} P_e \, A \, dz \qquad (6.4)$$

En general $P_e$ es función de z. En el caso particular en que fuera constante, por ejemplo, cuando se trata de un émbolo libre sobre el que solamente actúa la presión atmosférica sobre su cara externa, entonces,

$$W_{12} = P_e \; \Delta V$$

Salvo en los estados inicial y final del sistema, la presión $P_e$ ni tan siquiera está definida, siendo así que no se puede expresa $P_e$ en función de variables termodinámicas del sistema. Por ello, no es posible la representación gráfica del proceso en un diagrama Pv, siendo habitual representarlo con una línea de trazos, con la finalidad de indicar el comienzo (estado 1) y el final (estado 2) del proceso.

Como caso particular si se tratase de una expansión al vacío, puesto que entonces $P_e$ = 0, se tiene obviamente W = 0.

### VI.3.1 TRABAJO VOLUMÉTRICO EN PROCESOS CUASIESTÁTICOS.

La expresión obtenida para el trabajo volumétrico, fórmula (6.3), es completamente general; cualquiera que haya sido la evolución del sistema, el trabajo realizado contra las fuerzas exteriores normales a la superficie viene dado por esa expresión.

Vamos ahora a referirnos a la situación particular en la que el sistema experimenta un proceso cuasiestático y no existen efectos disipativos. Veíamos en la lección II que para que un proceso sea cuasiestático es necesario que sea infinitamente lento y sólo entonces el sistema sigue una sucesión de estados que puede representarse en los diagramas termodinámicos. Para que esto ocurra, la diferencia entre la presión termodinámica P y $P_e$ (definido a partir de las fuerzas que actúan sobre la superficie del sistema, pero desde fuera) ha de ser una cantidad infinitesimal, es decir:

$$P_e = P + dP \qquad (6.5)$$

Por consiguiente, el trabajo volumétrico intercambiado por el sistema cuando su volumen se modifica en dV, será,

$$dW = P_e \cdot dV = P\,dV \qquad (6.6)$$

despreciando infinitésimos de segundo orden. Así pues, el trabajo intercambiado en un proceso finito en el que el volumen varía de $V_l$ a $V_2$, es:

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} PdV \qquad (6.7)$$

Es importante distinguir con claridad esta expresión de la fórmula general (6.3). Ahora, el integrando P representa la presión del sistema; es pues una variable termodinámica, cuyo valor varía conforme el sistema va pasando por los distintos estados de equilibrio y está relacionado con el valor de las demás variables.

En un diagrama Pv el trabajo por unidad de masa será el comprendido entre la línea formada por los sucesivos estados por los que va pasando el sistema en el transcurso del proceso y el eje de abscisas, teniendo como límites los volúmenes inicial y final, véase figura 6.6.

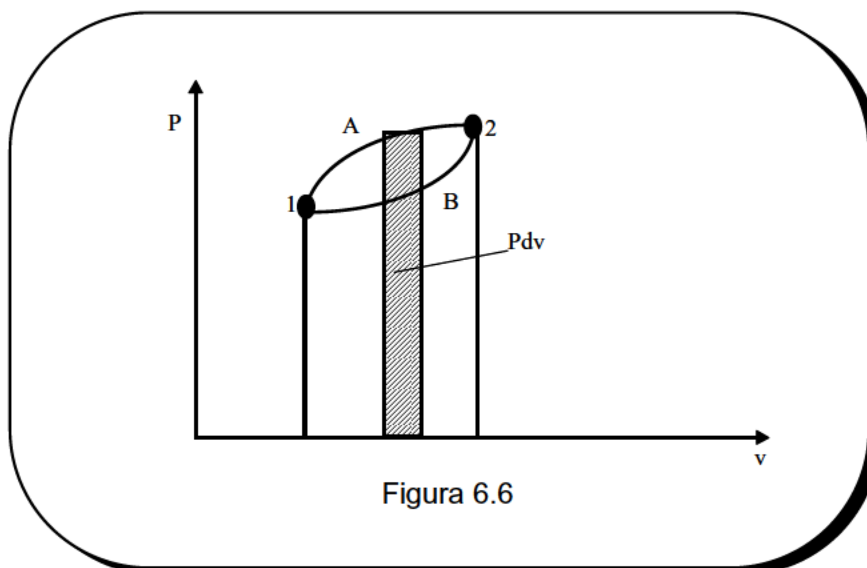



Figura 6.6

Puesto que P es variable a lo largo del proceso, también lo ha de ser $P_e$ para que en todo momento se mantenga el equilibrio. Si el proceso entre los estados 1 y 2 fuera otro distinto, línea B, evidentemente el área es también diferente y por consiguiente también el trabajo. Esta representación gráfica nuevamente nos pone de manifiesto que el trabajo intercambiado depende del proceso particular seguido, es decir, de la sucesión de estados intermedios.

***Ejemplo***

Consideremos nuevamente el sistema consistente en el gas contenido en el interior del cilindro de la figura 6.5. Anteriormente hemos obtenido el trabajo intercambiado por una expansión no-estática, cuando no se puede definir la presión termodinámica del sistema, al desplazarse rapidísimamente el émbolo.

Se comprende que la presión efectiva que el gas ejerce sobre el pistón es mayor que la que hubiera ejercido si el proceso se realizara lentamente, ya que las moléculas del gas no tienen tiempo de separarse del pistón y por tanto, se apilan en las proximidades de la cara interna del émbolo, ofreciéndole una mayor resistencia al movimiento.

En consecuencia, se requiere un mayor trabajo para comprimir un gas rápidamente que si se hiciera por vía cuasiestática. Igualmente, en una expansión que no es cuasiestática, el trabajo obtenido será menor que si lo fuera. Al desplazarse el pistón rápidamente, la densidad de moléculas en sus proximidades es menor y en consecuencia, la presión efectiva es menor y por tanto el trabajo también es menor. Puesto que la velocidad varía desde cero en el fondo del cilindro hasta la correspondiente al émbolo, se creará en el gas un gradiente de presión. Un análisis detallado de estos procesos requiere hacer uso de la Mecánica de Medios Continuos.

Consideremos ahora el caso de que la expansión es cuasiestática y no existe disipación. El equilibrio de fuerzas en el émbolo implica que

$$PA = P_e A = P_a A + F$$

y por tanto el trabajo cedido por el gas es,

$$W_{12} = \int_1^2 P_e dV \quad = \int_1^2 PdV = P_a \Delta V + \int_{V_1}^{V_2} \frac{F}{A} dV$$

Al trabajo realizado por la fuerza transmitida por el vástago le denominamos trabajo útil, ya que es el que podrá utilizarse en el exterior, pues el de expansión contra la atmósfera no es utilizable. Por tanto, siendo $W_{12,u}$ dicho trabajo útil se tiene

$$W_{12,u} = \int_{V_1}^{V_2} PdV - P_a \Delta V \tag{6.8}$$

Supongamos ahora que existe una fuerza de rozamiento $F_r$ que se opone al desplazamiento del émbolo sobre la superficie interior del cilindro. En este caso, del equilibrio de fuerzas en el émbolo se obtiene

$$PA = P_e A = P_a A + F + F_r$$

y por consiguiente el trabajo intercambiado por el gas es

$$W_{12} = \int_1^2 P_e dV \quad = \int_1^2 Pd\,V = P_a \Delta V + W_{12,u} + \int_1^2 \frac{Fr}{A} dV$$

Llamando $W_r$ al trabajo realizado para vencer la fuerza de rozamiento, trabajo que por otra parte no es directamente medible, su valor será

$$W_r = \int_1^2 PdV \quad - P_a \Delta V - W_{12,u} \tag{6.9}$$

En los motores alternativos se obtiene trabajo mediante la expansión de gases en dispositivos cilindro-émbolo. A pesar de las complicaciones anteriormente mencionadas, se puede utilizar la expresión (6.7) para calcular el trabajo, siendo P la presión sobre la cara interna del pistón.

### VI.3.2 TRABAJO VOLUMÉTRICO EN FUNCIÓN DE LOS COEFICIENTES TÉRMICOS.

En la expresión (6.7), P es la presión termodinámica del sistema, es decir P=P(T,v). Así, en el caso de un gas ideal P = R·T/v, y por tanto (6.7) se puede también escribir:

$$w_{12} = R \int_{v_1}^{v_2} T \frac{dv}{v}$$

e introduciendo en ésta la expresión (4.18), resulta

$$w_{12} = \int_{T_1}^{T_2} P\ v\ \alpha\ \ dT - \int_{P_1}^{P_2} P\ v\ k_T\ dP$$

En el caso de sólidos y líquidos $\alpha$ y $K_T$ pueden considerarse constantes y, al mismo tiempo tiempo, considerando constante el volumen v que aparece bajo los signos integrales, resulta

$$w_{12} \approx v\ \alpha \int_{T_1}^{T_2} P\ dT - \frac{1}{2}\ v\ k_T \left(P_2^2 - P_1^2\right)$$

Si el proceso es isotermo

$$w_{12} \approx -\frac{1}{2}\ v\ k_T \left(P_2^2 - P_1^2\right)$$

En el caso de un gas ideal que experimente un proceso isotermo

$$k_T = 1/P \quad ; \quad w_{12} = R\ T \ln \frac{V_2}{V_1} = -R\ T \ln \frac{P_2}{P_1}$$

En un proceso isóbaro, evidentemente

$$W_{12} = P\left(V_2 - V_1\right)$$

En un proceso isócoro el trabajo volumétrico es, naturalmente, nulo.

## VI.4 TRABAJO DE ROZAMIENTO.

Si sobre los límites de un sistema actuán fuerzas tangenciales o esfuerzos cortantes, es posible que el sistema intercambie un trabajo mecánico, aunque no exista variación de volumen. Las fuerzas tangenciales, cuyos puntos de aplicación se desplazan al deformarse los límites del sistema, dan origen al **trabajo de rozamiento**, o en general, trabajo disipativo.

En un proceso reversible basta una modificación infinitesimal para que el proceso se realice en sentido contrario, de forma que el trabajo será igual pero de signo cambiado respecto al del proceso realizado en el sentido original. Por el contrario, como ya estudiaremos detenidamente al hablar del Segundo Principio, **el trabajo de rozamiento es unidireccional**, de forma que su efecto no puede anularse, es decir, no se puede invertir el proceso original y recuperar el trabajo.

Un ejemplo típico de trabajo de rozamiento es el siguiente. Se tiene un fluido en un recipiente y en el interior de este sistema penetra un eje solidario a un disco, ver figura 6.7. Si el eje se hace girar, accionado por ejemplo mediante un motor, sobre el fluido se realiza un trabajo. Este trabajo es consecuencia de la viscosidad del fluido, que origina unos esfuerzos cortantes entre el gas y el disco, de forma que si el fluido fuera perfecto, de viscosidad nula, no habría fuerza resistente y el eje podría girar indefinidamente sin transmitir ningún trabajo.

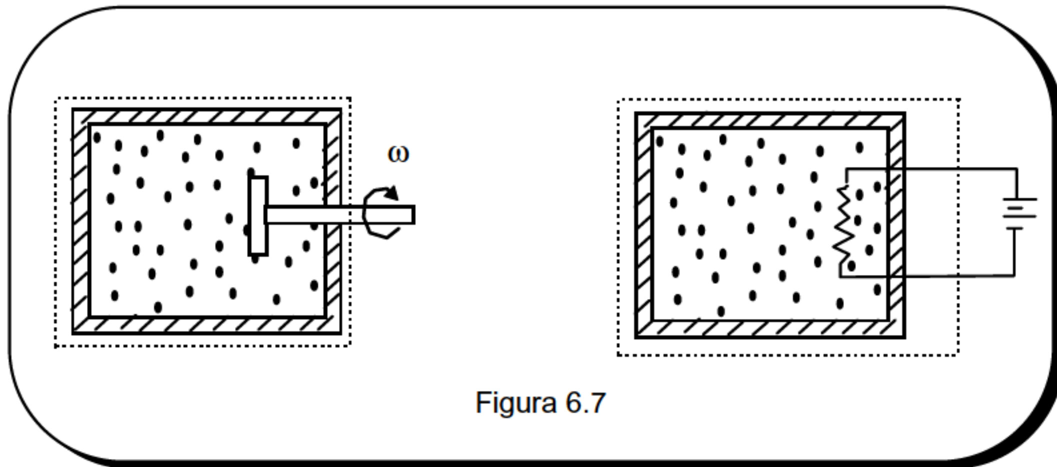



Figura 6.7

Para valorar ese trabajo es conveniente considerar como sistema el fluido, el disco y parte del eje, sobre el que se efectúa un corte imaginario. La suma vectorial de todas las tensiones tangenciales existentes en la sección considerada es equivalente a un par M y una fuerza transversal, pero solamente el par realiza trabajo puesto que la fuerza no se desplaza.

En el tiempo dt, el trabajo transmitido a través del eje es

$$dW = M \cdot d\,\alpha$$

siendo $d\,\alpha$ el ángulo que el eje ha girado en ese tiempo. Puesto que $\dot{W} = \frac{dW}{dt}$ y la velocidad angular $\omega = d\,\alpha/dt$, se tiene

$$\dot{W} = M\,\omega \tag{6.10}$$

o bien, siendo n el número de r.p.m

$$\dot{W} = \frac{2\,\pi\,n}{60} \quad M$$

Resulta por tanto que el trabajo de rozamiento cedido al fluido puede ser valorado, pero no en función de la variación experimentada por el sistema, sino que es medido fuera de sus limites. Además, el proceso es unidireccional, es decir, **nadie** ha observado el proceso inverso, en el que el disco comenzara a girar por efecto del fluido y cediera trabajo al exterior. Cuando estudiemos el Segundo Principio, profundizaremos sobre

esto y volveremos a considerar con todo rigor las ideas acerca de la imposibilidad de ciertos procesos.

De modo similar, la evaluación del trabajo eléctrico disipado en una resistencia por efecto Joule se basa en mediciones externas. Si volvemos a considerar el fluido según se muestra en la figura, ahora el trabajo eléctrico disipado en la resistencia lo expresaremos en función de la intensidad de corriente y la diferencia de potencial entre sus bornes. El proceso inverso implica que el fluido actuaría sobre la resistencia de forma que originaría una corriente en el circuito eléctrico y éste es un fenómeno que nadie ha observado, por lo que podemos calificarlo de imposible.

## VI.5 EXPRESIÓN GENERALIZADA DEL TRABAJO.

La inmensa mayoría de los sistemas de interés para la Ciencia y la Técnica son tales que solamente pueden intercambiar un tipo de trabajo. Este es el caso de los sistemas simples que hemos venido considerando, tales como los electrostáticos, elásticos, etc. Por supuesto que todos los sistemas termodinámicos sobre la tierra están sometidos al campo gravitatorio y al campo magnético terrestre, pero su efecto en la mayoría de ellos es despreciable.

No obstante, hay ocasiones en que es necesario considerar **sistemas complejos**, que pueden intercambiar trabajo por dos o más mecanismos diferentes. Por ejemplo, una barra de un material paramagnético puede estar sometido simultáneamente a la acción de una fuerza axial variable y de un campo magnético variable.

Frecuentemente, el trabajo puede ser evaluado como la suma de los trabajo efectuados en cada uno de los procesos, considerados como si fueran independientes entre sí. Cuando esto es válido, se dice que se puede aplicar el **principio de superposición**; en caso contrario, diríamos que hay **interacción**.

Pues bien, en el primer caso el trabajo diferencial se obtiene como una suma de los productos de una variable intensiva (presión, tensión mecánica, etc.) por la variación diferencial de una variable extensiva (volumen, longitud, etc.) esto es,

$$d'W = \sum_i Y_{ie} \; dX_i \qquad (6.11)$$

donde $X_i$ es una variable extensiva del sistema e $Y_{ie}$ una variable intensiva del exterior del mismo. Si el proceso es reversible, esa variable intensiva coincide con una del sistema y entonces la expresión anterior del trabajo toma la forma siguiente

$$dW = \sum_i Y_i \; d\, X_i \qquad (6.12)$$

que es una **expresión de Pfaff** y en general, una diferencial inexacta.

Todas las variables $Y_i$ son intensivas y desempeñan el mismo papel que la fuerza en la expresión del trabajo en Mecánica. Es por esta similitud por lo que se les puede designar con el nombre de **fuerzas generalizadas**. Del mismo modo, las variables $X_i$

son extensivas y se les denomina los **desplazamientos generalizados**. Cada fuerza generalizada está asociada a su correspondiente desplazamiento, constituyendo un par de **variables conjugadas**. Así, la presión P es una fuerza generalizada, siendo el volumen V el desplazamiento generalizado conjugado, etc.

En el caso de sistemas que solamente intercambian un tipo de trabajo la ecuación (6.12) se convierte en

$$d'W = Y\, d\, X$$

Vamos ahora a concretar esta expresión del trabajo generalizado reversible, considerando distintos ejemplos de interés.

**<u>Pila Electroquímica.</u>**

Una pila electroquímica es un dispositivo que permite convertir la energía química directamente en energía eléctrica y viceversa, por medio de una reacción química controlada. Para que la pila funcione de manera reversible, es decir, para que siempre se encuentre en un estado de equilibrio, es necesario que su f.e.m. sea igual y opuesta a un potencial eléctrico exterior, $\varepsilon_e$ , de forma que un aumento infinitesimal de este potencial hará que el sistema funcione como una pila, mientras que una disminución infinitesimal haría que funcionase en sentido contrario, esto es, como un acumulador.

Este equilibrio puede lograrse mediante un potenciómetro, tal y como se muestra en la figura 6.8. Cuando el galvanómetro G no indica paso de corriente, la diferencia de potencial entre los puntos A y B coincide con la f.e.m. de la pila. Si desplazamos el cursor de manera que esa diferencia de potencial sea ligeramente inferior a $\varepsilon$, circulará por el circuito una corriente eléctrica. El transporte de una carga eléctrica dq en el tiempo dt significa una intensidad de corriente I = dq/dt. El flujo de una corriente I, como consecuencia de la diferencia de potencial $\varepsilon$, da origen a un trabajo realizado por la pila en la unidad de tiempo igual a

$$\dot{W} = \varepsilon\ I$$

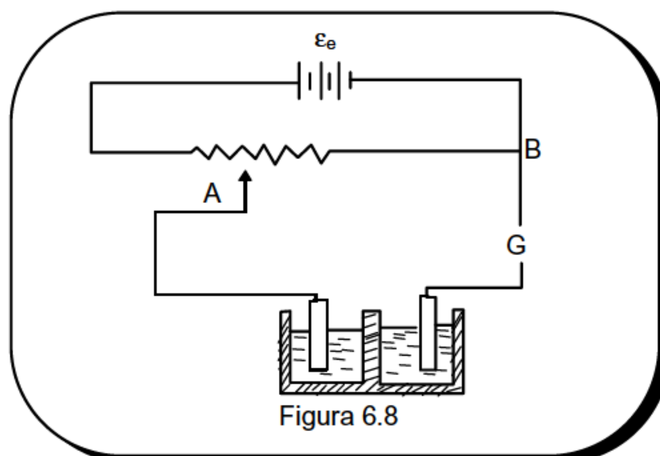


Figura 6.8

Puesto que $\dot{W}$ = dW/dt y según hemos visto I = dq/dt, el trabajo de carga y descarga de un acumulador cuando el funcionamiento es cuasiestático resulta:

$$d\,W = -\mathcal{E}\;dq \tag{6.14}$$

Para ser consecuentes con el criterio de signos establecido se ha añadido el signo negativo. En efecto, cuando dq > 0 el sistema funciona como un acumulador y recibe trabajo, que por lo tanto tendrá el signo negativo. Por el contrario, cuando dq < 0 el sistema cede trabajo, funciona como una pila y ese trabajo ha de tener el signo positivo.

En la realidad, cuando una celda galvánica se carga o se descarga, existe una diferencia finita $\Delta\mathcal{E}$ entre la fuerza electromotriz $\mathcal{E}$ y el potencial exterior $\mathcal{E}_e$. Por otra parte, se observa que la temperatura de los electrodos y de la solución electrolítica deja de ser uniforme, de manera semejante a las variaciones locales de temperatura originadas por la fricción. Este fenómeno es consecuencia de que la batería presenta una resistencia eléctrica interna R y se produce un fenómeno disipativo por el efecto Joule.

Con el fin de comprender el proceso con más claridad, podemos suponer que esta pila galvánica real es equivalente a una pila galvánica ideal conectada a una resistencia R. Está claro que realmente esa resistencia no está separada de la pila, sino distribuida a lo largo de ella.

El flujo de corriente I origina una caída de tensión $\Delta\mathcal{E}$ a través de esa hipotética resistencia, siendo $\Delta\mathcal{E}$ = RI. Así, durante el proceso de carga, el potencial exterior $\mathcal{E}_e$ excede a $\mathcal{E}$ en la cantidad RI. Igualmente, en la descarga, el potencial $\mathcal{E}_e$ será inferior a $\mathcal{E}$ en esa misma cantidad.

El trabajo elemental en un proceso de carga o descarga será ahora dW = - $\mathcal{E}_e \cdot dq$ , de forma que para un proceso finito entre dos estados de la celda 1 y 2 , el trabajo intercambiado es

$$W_{12} = -\int_1^2 \mathcal{E}_e\;dq \tag{6.15}$$

El integrando $\mathcal{E}_e$ no es una variable termodinámica del sistema, es decir, no está ligado a las variables de la celda galvánica. Esto mismo ocurría con el integrando $P_e$ de la expresión (4.3). Si el sistema se descarga, ocurre que el trabajo que se obtiene es menor que el que se hubiera obtenido en el proceso ideal, es decir, cuando la batería no presentaba una resistencia interna y el proceso de descarga se realizaba de modo cuasiestático. Del mismo modo, el trabajo que hay que suministrar al acumulador para cargarlo desde el estado 1 al 2 es mayor que en el caso ideal. La diferencia

$$\int_1^2 -\mathcal{E}\;dq - \int_1^2 -\mathcal{E}_e\;dq \tag{6.15}$$

es lo que se denomina el **trabajo perdido**, pero sobre este concepto ya tendremos oportunidad de volver cuando estudiemos el Segundo Principio.

**Sólido Elástico.**

Vamos a referirnos al trabajo en **sólidos elásticos** y para ello estudiamos el caso más simple de un hilo o un resorte que se deforma en una dirección debido a una fuerza de tracción F. Dentro del límite elástico, esa fuerza se puede expresar en la forma

$$F = k\,(L - L_0)$$

donde k es una constante, L la longitud del hilo y $L_0$ la longitud cuando no está sometido a ningún esfuerzo. Si consideramos un proceso infinitesimal en el que la longitud del hilo varía de *L* a *L+dL*, el trabajo elemental es:

$$dW = -\,F\,dL$$

y para un alargamiento de $L_l$ a $L_2$, el trabajo total resulta:

$$W_{12} = -\int_{L_1}^{L_2} k\ (L - L_o)\,dL = \frac{k}{2}\ \left[ (L_2 - L_o)^2 - (L_1 - L_o)^2 \right]$$

A veces interesa expresar el trabajo en función del esfuerzo $\sigma = F/A$ (A es la sección del hilo) y la deformación $\varepsilon$ . Para un cambio diferencial de longitud dL, la deformación es dL/L, de forma que el trabajo elemental se puede escribir:

$$dW = -\,(\sigma\,dA)\,(L\,d\,\varepsilon\,) = -\,V_o\,\sigma\,d\varepsilon \qquad (6.16)$$

donde $V_o$ es el volumen inicial.

**Tensión Superficial.**

Vamos ahora a referirnos al trabajo debido a la **tensión superficial**. Como es de todos conocido, en los sistemas heterogéneos, en los que dos o más fases están en contacto, se presenta el fenómeno de tensión superficial. Para una variación de la superficie de la interfase dA, el trabajo elemental requerido es

$$dW = -\,\gamma\,dA \qquad (6.17)$$

donde $\gamma$ representa el coeficiente de tensión superficial. Nuevamente el signo negativo es consecuencia del criterio de signos adoptado.

**Polarización de un dieléctrico.**

Asimismo, si consideramos un **material dieléctrico** en un campo eléctrico, el trabajo cuasiestático intercambiado cuando la polarización del dieléctrico varía de $\overline{P}$ a $\overline{P} + d\overline{P}$ resulta

$$dW = V\,\overline{E} \bullet d\,\overline{P} \qquad (6.18)$$

donde V es el volumen y $\overline{E}$ la intensidad del campo eléctrico.

**Magnetismo de una sustancia.**

Una ecuación semejante se obtiene al considerar el trabajo cuasi estático en la **magnetización** de una sustancia en presencia de un campo magnético, siendo

$$dW = V\,\eta_o\,\overline{H} \bullet d\,\overline{M} \qquad (6.19)$$

donde $\eta_o$ es la permeabilidad del vacío, $\overline{H}$ la intensidad del campo magnético y $\overline{M}$ el vector magnetización por unidad de volumen.

# *BIBLIOGRAFIA*

1. Wark K., Termodinámica, Mc Graw. 1.984 (4º ed).

2. Benson R.S., Advanced Engineering Thermodynamics, Pergamon Press, 1.977.

3. Kestin J., A Course in Thermodynamics, Mc Graw-Hill, 1.978, vol I.

4. Haywood R.W., Equilibrium Thermodynamics for Engineers and Scientists, J. Wiley, 1.980.

5. Pippard A.B., The Elements of Classical Thermodynamics, Cambridge Univ. Press, 1.974.

6. Zemansky M.W., y Dittman R.H., Calor y Termodinámica (6º ed), 1.984.

7. Reynolds W.C., y Perkins H.C., Ingeniería Termodinámica, Mc Graw-Hill, 1.980.

# LECCIÓN VII EL PRIMER PRINCIPIO EN SISTEMAS CERRADOS

## VII.1 EXPRESIÓN DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

En algunos libros de texto, la exposición de la Termodinámica Clásica se realiza siguiendo el punto de vista de Hatsopoulos y Keenan, de forma que el Primer Principio es obtenido como una consecuencia, un corolario del postulado del Equilibrio Estable. En ese caso, aunque se siga respetando su denominación de Principio en realidad no va a ser tal, ya que la palabra principio está reservada a proposiciones que se aceptan como verdaderas y que por consiguiente no se derivan de otras, ni necesitan ser sometidas a una prueba formal para justificar su validez.

No obstante, en este libro la primera de las grandes generalizaciones de la Termodinámica, conocida como el Primer Principio, se va a formular como tal principio, es decir, no derivado a partir de otras hipótesis previas. Esta ley universal que gobierna todos los procesos reales se obtiene a partir del conocimiento experimental de la realidad; es una consecuencia de la observación y generalización de esa experiencia.

La aplicación constante de esa ley a los procesos reales ha demostrado que siempre se cumple, pues ha permitido predecir la respuesta correcta en todos los casos. Esta es una justificación empírica, pero desde luego suficiente, para aceptar su validez y su carácter universal. Fueron los trabajos del conde de Rumford, de Robert Mayer y sobre todo los experimentos de Joule los que finalmente condujeron al enunciado del Primer Principio.

Una vez establecido el concepto de pared adiabática como aquella que sólo permite entre los sistemas que separa interacciones de tipo mecánico, vamos a referirnos a sistemas adiabáticos. Sea pues un sistema adiabático cualquiera que se encuentra inicialmente en un estado 1 y alcanza finalmente un estado 2.

Pues bien, cualquiera que sea el proceso que el sistema experimenta entre dichos estados se encuentra que el trabajo intercambiado es siempre el mismo, independientemente de los estados intermedios, esto es

$$ {}_{(I)}W_{12}^{ad} = {}_{(II)}W_{12}^{ad} = \dots \qquad (7.1)$$

Hemos visto en la lección anterior que el trabajo intercambiado por un sistema depende en general del proceso, esto es, del camino termodinámico o serie de estados intermedios entre un estado inicial y otro final. Sin embargo, acabamos de afirmar que en el caso de que el sistema esté limitado por una pared adiabática, el trabajo

intercambiado es siempre el mismo, cualquiera que sea el proceso considerado entre dos estados inicial y final dados.

Decíamos en la lección III que a cada estado de equilibrio de un sistema le corresponde unos ciertos valores de las variables termodinámicas, de manera que cuando el sistema evoluciona de un estado inicial a otro final, la variación experimentada por esas variables depende de esos estados, pero no de la sucesión de estados intermedios. Por consiguiente, puesto que ese trabajo intercambiado depende solamente de los estados inicial y final, podemos concluir que representa la variación de alguna variable termodinámica.

A esta variable le llamamos **energía** y la representamos con el símbolo E, de manera que

$$E_2 - E_1 = - W_{12}^{ad} \qquad (7.2)$$

o bien, en un proceso infinitesimal

$$dE = - \quad d'W^{ad}$$

En este momento, el término energía hay que admitirlo provisionalmente, puesto que su aceptación definitiva no estará justificada hasta que se compruebe que este nuevo concepto es idéntico a lo que en Mecánica es conocido como energía.

Respecto al signo menos que aparece delante del trabajo, es consecuencia del convenio de signos adoptado y de nuestra idea intuitiva de energía. En efecto, si el sistema recibe trabajo, $W_{12}^{ad} < 0$ y la energía aumenta $E_2 > E_1$, mientras que por el contrario, si realiza trabajo sobre el medio exterior, $W_{12}^{ad} > 0$ y la energía disminuye, $E_2 < E_1$.

## VII.2 CARÁCTER DE PSEUDOVARIABLE DE LA ENERGIA.

De acuerdo con la definición anterior, el concepto de energía está asociado a dos estados diferentes de un sistema cerrado, de forma que solamente podemos asignar un valor numérico a la diferencia $E_2$ - $E_1$, pues esa diferencia coincide con el trabajo medido en un proceso adiabático entre esos estados.

Para asignar un valor a la energía de un estado de equilibrio es necesario seleccionar un estado arbitrario, conocido como **estado de referencia** y atribuir un valor absoluto a la energía del sistema en ese estado. Es costumbre, aunque no necesario, elegir $E_0$ = 0. De esta forma, a cualquier estado se le puede asignar un valor absoluto, aunque arbitrario, de la energía de forma que

$$E = E_0 + \Delta E \qquad (7.3)$$

donde $\Delta$ E = - $W^{ad}$ es el trabajo en un proceso adiabático cualquiera entre el estado considerado y el de referencia escogido. Este tipo de convenios se utiliza en la elaboración de las tablas de propiedades termodinámicas que utilizaremos a lo largo del curso, como las tablas de vapor, de gases, etc

Evidentemente, en el caso de un sistema homogéneo, los valores que se tabulan son los correspondientes a la **energía específica**

$$e = \frac{E}{m} = e_0 + \Delta e \qquad (7.4)$$

pudiéndose referirla bien por mol o por unidad de masa, de forma que sus unidades correspondientes serán J/mol, kJ/kg, etc. Es claro que la energía es una variable extensiva, puesto que según resulta de la información experimental, el trabajo $W_{12}^{ad}$ intercambiado por un sistema cerrado es proporcional a su masa.

Vamos ahora a comparar la energía de un sistema homogéneo con la de una porción del mismo. Supongamos un sistema de masa m y consideremos un subsistema del mismo de masa m'. La diferencia de energía entre ambos es

$$E - E' = me - m'e$$

Ahora bien, aunque en la expresión anterior aparentemente hemos asignado valores absolutos a la energía, esto tal y como hemos dicho anteriormente, no es más que la consecuencia de un convenio y en definitiva, los símbolos E, E', e, hacen referencia en realidad a dos estados, el estado considerado y el de referencia, que lo representamos con el subíndice 0. Por consiguiente, la ecuación anterior realmente es equivalente a la siguiente

$$E - E' = (m - m')e_0 + (m - m')\Delta e$$

En esta ecuación, (m - m') $\Delta$e representa una cantidad física medible (es la diferencia entre el trabajo requerido en un proceso adiabático, para llevar al sistema de masa m del estado de referencia al estado considerado y el requerido para hacer lo mismo en el sistema de masa m'), mientras que (m - m')$e_0$ no representa una cantidad física real. Puesto que $e_0$ es arbitrario, le podemos asignar el valor que deseemos y en consecuencia, la diferencia E - E' tendrá un valor cualquiera y no será el resultado de ninguna medida.

Todo esto nos permite concluir que **no se puede asignar ningún significado físico a la diferencia entre las energías de dos sistemas diferentes**, incluso aunque se trate de dos porciones distintas de una misma sustancia.

Este mismo tipo de consideraciones puede aplicarse al concepto de energía potencial en Mecánica. En efecto, asignando un valor arbitrario $e_0$ a la energía potencial de la unidad de masa en un nivel arbitrario de referencia, podemos escribir

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{m\ g\ z}$$

$$\mathbf{E' = E'_0 + m' \, g \, z}$$

de forma que la diferencia,

$$E - E' = (m - m')\, e_0 + (m - m')\, g\, z$$

puede adquirir cualquier valor y por consiguiente, carece de significado físico.

Este comportamiento es característico de cualquier potencial. Es por ello conveniente en este momento hacer una distinción entre variables y lo que podemos denominar **pseudovariables**, que como la energía, constituyen un potencial. Esta distinción no tiene ningún interés mientras nos refiramos a sistemas cerrados, ya que entonces solamente se considerarán diferentes estados de un mismo sistema y la constante arbitraria $E_0$ se cancela. Sin embargo, en muchas ocasiones que serán analizadas en las lecciones correspondientes a la Termodinámica de Sistemas Multicomponentes es cuando esta distinción cobra su interés y es necesario tenerla presente.

## VII.3 JUSTIFICACIÓN DEL TÉRMINO ENERGÍA Y DEFINICIÓN DE LA ENERGIA INTERNA.

Al definir el concepto de energía en la sección anterior, hemos dicho que la utilización de tal término solamente está justificada si efectivamente corresponde a una extensión y generalización del concepto de energía en otros campos de la Física, particularmente de la Mecánica. Si no fuera así, ocurriría que la terminología utilizada en la Termodinámica entraría en conflicto con la empleada en la Mecánica, el Electromagnetismo, etc.

Consideremos un sistema de masa m que está sometido a un campo gravitatorio de intensidad g y que en un proceso cuasiestático, es decir, muy lentamente, se eleva su posición en dicho campo según dz, ver figura 7.1. El proceso es adiabático y el trabajo intercambiado por el sistema es

$$dW^{ad} = -\, mg\, dz$$

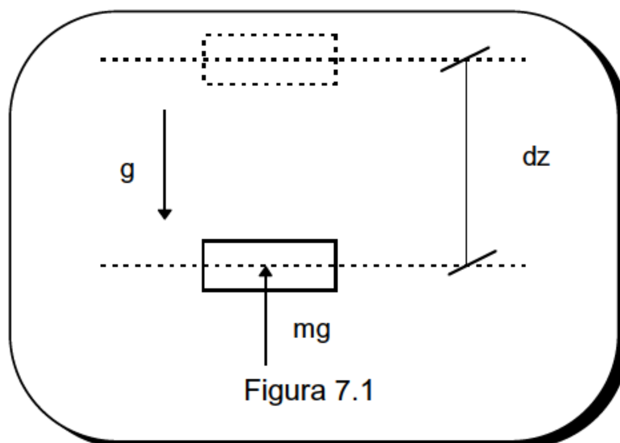


Figura 7.1

donde el signo negativo es consecuencia de que la fuerza F = mg, externa al sistema, efectúa un trabajo sobre él. Así pues, según la definición anterior de energía, se tiene

$$dE = m\ g\ dz$$

y la energía aumenta conforme la masa se eleva, de acuerdo con el convenio habitual. Es pues evidente que la energía potencial en Mecánica es un caso particular del concepto termodinámico de energía.

Consideremos ahora un cuerpo de masa m que se mueve a lo largo de una línea recta con velocidad **c** y es acelerado por una fuerza externa F = m dc/dt. El trabajo adiabático $dW^{ad}$ requerido para modificar su velocidad en dc, para lo que se requiere un desplazamiento c dt, es

$$d\,W^{ad} = -\,m\,\frac{dc}{dt}\,c\,dt = -\,mc\,dc$$

y según la definición de energía

$$dE = m\ c\ dc = d\ (1/2\ \ m\ c^2)$$

Un aumento de energía, dE > 0, corresponde a un aumento de la velocidad, dc > 0, y un aumento de la cantidad 1/2 $mc^2$, conocida en Mecánica como Energía Cinética. Para sistemas más complejos, que efectúan modos de movimiento más complicados, el concepto de energía cinética es una generalización del concepto elemental anterior, de forma que no se modifica para nada nuestra línea de razonamiento.

Estos ejemplos nos ponen de manifiesto que la energía, tal y como se ha definido en Termodinámica, es una generalización del concepto de energía en Mecánica. En general, para un sistema complejo la energía es el resultado de diversos términos. Cuando los diferentes procesos que experimenta un sistema se pueden considerar independientes, esto es, no están acoplados, de forma que se puede aplicar el principio de superposición, en ese caso la variación de energía se puede representar como una suma de variaciones, cada una de ellas asociada a un proceso simple. Si esto es admisible, o por el contrario existen interacciones, es algo que solamente puede conocerse por vía experimental.

Cuando no es necesario considerar esas interacciones, la variación de energía se compondrá de la variación de energía cinética de traslación, de rotación de cuerpo rígido alrededor de un eje, de energía elástica, eléctrica, magnética, de tensión superficial, etc.

Además de estas formas de energía, está la energía asociada con procesos que ocurren en sistemas simples en reposo, es decir, en ausencia de campos eléctricos y magnéticos y en ausencia de tensión superficial y efectos capilares. Esta forma de energía recibe el nombre de **energía interna** y la representaremos con el símbolo U.

Así pues, utilizando los subíndices apropiados, se puede escribir que la variación de energía es

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_{cin} + \Delta E_{pot} + \Delta E_{el} + \Delta E_{mag} + \ldots.. \quad (7.5)$$

y para un proceso infinitesimal

$$dE = dU + dE_{cin} + dE_{pot} + dE_{el} + dE_{mag} + \ldots...$$

En el caso particular de un sistema simple en reposo que experimenta un proceso adiabático, podemos escribir

$$U_2 - U_1 = -W_{12}^{ad} \quad (7.6)$$

La ecuación (7.6) constituye la definición de la energía interna según la Termodinámica Clásica. Se trata pues de una definición macroscópica y operacional y no se apoya para nada en ninguna teoría microscópica sobre la estructura molecular. En la Termodinámica Estadística se estudia que esa energía interna es el resultado de la energía cinética de las moléculas, de sus energías de rotación y vibración, además de la energía potencial intermolecular debida a fuerzas de tipo gravitatorio, electromagnético, así como nuclear.

Es por ello que cuando se produce una modificación de la energía interna como consecuencia, por ejemplo, de la variación del volumen, o de la temperatura, etc., es decir, sin que se modifique la composición química del sistema, se habla de variación de **energía interna sensible**. Si el cambio se produce debido a variaciones en la estructura atómica molecular, en ese caso se habla de la **energía interna química**. Es lo que ocurre cuando se producen reacciones químicas, como en los procesos de combustión, o cuando en una batería la energía química es convertida en eléctrica. Como consecuencia de las reacciones de fisión o fusión se producen variaciones de energía a nivel nuclear, pudiéndose entonces hablar de la **energía interna nuclear**, caracterizada por los enormes valores que esas variaciones de energía pueden alcanzar.

En el caso de un sistema compuesto formado por un conjunto de subsistemas separado por paredes diatermanas, si llamamos $W^{ad} = \sum_{\alpha} W^{\alpha \bullet ad}$ , de acuerdo en (7.6) tendremos $\Delta U = \sum_{\alpha} \Delta U^{\alpha}$ . Si en todas ellas se tomase el mismo estado de referencia, entonces:

$$U = \sum U^{\alpha}$$

que pone de manifiesto la aditividad de la energía interna.

## VII.4 CONCEPTO DE CALOR.

En una situación general en la que el entorno no es adiabático, deja de cumplirse la igualdad (7.6), esto es: $-W_{12} \neq \Delta U$. Para transformar esta desigualdad en una igualdad, introducimos el término Q, al que llamamos **calor**, siendo entonces, por definición

$$Q_{12} = W_{12} + \Delta U \tag{7.7}$$

Este concepto de calor, al que podemos denominar calor axiomático, se corresponde con el concepto de calor empírico o calorimétrico, tal y como fué definido en la lección II.

En efecto, basta para ello recordar las experiencias de Mayer y, más extensamente por Joule, a mediados del siglo XIX. Dichas experiencias consistieron en desarrollar procesos cíclicos en los que una parte se realiza adiabáticamente, con el intercambio de trabajo $W_{12}$, para volver al estado inicial sin intercambio de trabajo y con el intercambio de calor $Q_{21}^c$ (calorimétrico). En todos los casos se comprobó el cumplimiento de la relación

$$\frac{W_{12}}{Q_{21}^c} = J = 4{,}1868 \ \ J / cal \tag{7.8}$$

independientemente de la naturaleza del sistema. A dicho valor constante se le denominó **equivalente mecánico del calor**. Históricamente representó la desaparición de la, hasta entonces vigente, teoría del calórico y la aceptación de la **ley de conservación de la energía** como principio general de la Física. Pues bién, si consideramos el proceso cíclico 1-2-1, puesto que $\Delta U = 0$, la ec. (7.7) se convierte, en este caso en

$$Q_{21} = W_{12}$$

Si para ese mismo proceso cíclico se aplica la relación (7.8) y se comparan ambos resultados, se obtiene que

$$Q_{21}(J) = \underline{J} \ \ Q_{21}^c(cal) \tag{7.9}$$

La constante $\underline{J}$ puede hacerse igual a la unidad, simplemente midiendo a partir de ahora el calor empírico en unidades de trabajo. De esa forma queda comprobada la correspondencia entre ambos conceptos de calor.

En definitiva, el calor es otra forma de intercambio de energía diferente al trabajo. Dado que puede ser absorbido o cedido por el sistema es necesario establecer un criterio de signos. Consideramos positivo el calor que absorbe el sistema y negativo el calor cedido por él.

# VII.5 BALANCE DE ENERGIA EN SISTEMAS CERRADOS.

Así pues, para un proceso finito entre dos estados 1 y 2, siendo $Q_{12}$ el calor absorbido y $W_{12}$ el trabajo realizado, resulta

$$\Delta U = Q_{12} - W_{12} \tag{7.10}$$

y en un proceso elemental

$$dU = d'Q - d'W$$

Todo esto nos permite enunciar el Primer Principio en sistemas cerrados diciendo: **Todo sistema cerrado tiene una variable termodinámica, a la que denominaremos energía interna, tal que para todo proceso entre dos estados dados, su variación es igual a la suma del calor y trabajo intercambiados**.

Así pues, la (7.10) pone de manifiesto que tanto el calor como el trabajo intercambiados por un sistema dependen del proceso particular considerado. Ahora bien, la suma de ambos corresponde a la variación de la energía del sistema, es decir, a la variación de una variable termodinámica y por consiguiente, no depende de los detalles del proceso, sino del estado inicial y final. Así, especificando los estados 1 y 2 está definido $\Delta U$ y sin embargo, para conocer $Q_{12}$ y $W_{12}$ es necesario además tener una información sobre las características del proceso, ya que son funciones de línea.

El calor y el trabajo son pues formas de intercambio de energía entre el sistema y el entorno, es decir, es energía en tránsito. No es pues riguroso hablar del contenido de calor o de energía calorífica de un sistema. El calor no se almacena, es la energía interna la que se almacena.

En el caso de un sistema en movimiento, si las variaciones de energía cinética y potencial no se pueden considerar despreciables: $\Delta E = \Delta U + \Delta E_s + \Delta E_p$ y la (7.10) se convierte en

$$\Delta E = Q_{12} - W_{12} \tag{7.11}$$

Es muy frecuente analizar los sistemas cerrados refiriendo todas las magnitudes a la unidad de masa. Así, si llamamos $q_{12}$ y $w_{12}$ el calor y trabajo intercambiados por unidad de masa, siendo u la energía interna específica, la ecuación anterior se convierte en

$$\Delta u = q_{12} - w_{12}$$

Esta ecuación es válida para cualquier tipo de proceso, tanto si es cuasiestático como si no lo es. En los sistemas simples que estudiamos en esta primera parte del curso, solamente puede haber trabajo volumétrico y/o de rozamiento. Así en el caso de un proceso cuasiestático y con rozamientos, el trabajo total cedido por el sistema será

$$w_{12} = \int_1^2 pdv - |w_r|_{12}$$

donde $\left|w_r\right|_{12}$ es el trabajo de rozamiento y puesto que es siempre cedido al sistema (esta importante idea la expondremos con más detalle cuando estudiemos el Segundo Principio), lo expresamos en valor absoluto y precedido del signo menos. En este caso, del balance de energía resulta

$$\Delta u = q_{12} - \int_1^2 pdv + \left|w_r\right|_{12} \tag{7.12}$$

Si el proceso es cuasiestático y no hay trabajo de rozamiento, entonces,

$$\Delta u = q_{12} - \int_1^2 pdv$$

y para un proceso infinitesimal

$$du = dq - pdv$$

En procesos de trabajo nulo

$$\Delta u = q_{12}$$

de forma que el calor intercambiado es siempre el mismo, cualquiera que sean los estados intermedios.

Volviendo a la ecuación (7.10), vemos que representa el balance de energía para todo el intervalo de tiempo que dura el proceso. Puede ser, sin embargo, interesante reflejar el balance de energía por unidad de tiempo, de forma que si dividimos ambos miembros por $\Delta t$ y hallamos el límite cuando $\Delta t \to 0$, obtenemos la ecuación siguiente

$$\dot{U} = \dot{Q} - \dot{W} \tag{7.13}$$

es decir, la velocidad de variación de la energía del sistema es igual a la velocidad de intercambio de energía. Si conocemos esas velocidades en función del tiempo, para determinar la energía total intercambiada bastará integrar entre los instantes inicial y final, $t_i$ y $t_f$ en que se realiza el proceso, es decir,

$$\int_{t_i}^{t_f} \dot{U}(t)\,dt = \int_{t_i}^{t_f} \dot{Q}(t)\,dt - \int_{t_i}^{t_f} \dot{W}(t)\,dt \tag{7.14}$$

Como resumen final, podemos decir que la ley general de conservación de la energía es una consecuencia del Primer Principio, pudiendo enunciarse diciendo que **la energía no puede ser creada ni destruida**. Es una ley universal que gobierna todos los procesos naturales.

Históricamente, fue formulada en primer lugar para las formas de energía cinética y potencial de una partícula material situada en el campo gravitatorio. Posteriormente, conforme se consideraban nuevos tipos de sistemas, se iban añadiendo nuevas formas de energía. Einstein extendió la aplicación de la ley al dominio relativista, introduciendo la famosa ley de equivalencia entre la masa y energía.

## VII.6 BALANCES DE ENERGÍA EN ALGUNOS PROCESOS PARTICULARES.

Con el fin de ilustrar la aplicación de la ecuación del balance de energía, vamos a referirnos a una serie de procesos particulares. Utilizamos el prefijo iso (= igual) para denominar a procesos en los que alguna variable de estado permanece constante. Así, isóbaro (P = cte), isotermo (T = cte), isócoro (v = cte), isoenergético (u = cte), etc. Estas denominaciones se refieren claro está a la línea de estados, que como ya sabemos no es una información suficiente como para definir el proceso. En ocasiones, se utilizan también estas denominaciones para procesos no-estáticos, en cuyo caso se quiere indicar que el valor inicial y final de dicha variable son iguales.

### 1. Proceso isócoro.

Consideremos en primer lugar un proceso isócoro entre dos estados 1 y 2, experimentado, por ejemplo, por un gas contenido en el interior de un depósito de paredes rígidas. Supongamos que ese proceso se realiza sin intercambio de calor, mediante la agitación de una rueda de álabes que se encuentra sumergida en el depósito. Según la ecuación (7.12), se tiene,

$$\Delta U = \left|W_r\right|_{12}$$

donde $\left|W_r\right|_{12}$ es el trabajo cedido por la rueda de álabes, que según comentábamos en la lección IV, se trata de un trabajo de rozamiento.

Ese mismo cambio de estado entre 1 y 2 se podrá lograr sin intercambio de trabajo, mediante intercambio de calor con el exterior. En ese caso, la ecuación del balance es

$$\Delta U = Q_{12}$$

y evidentemente, se tiene que satisfacer la igualdad siguiente

$$Q_{12} = -\left|W_r\right|_{12}$$

### 2. Proceso isóbaro.

Supongamos ahora que el gas se encuentra en el interior de un dispositivo cilindro-émbolo, que puede desplazarse libremente y de forma que la presión en el gas es en

todo momento constante. Supongamos que debido al intercambio de calor con el exterior, el gas alcanza un cierto estado 2. Según la ecuación del balance de energía, se tiene,

$$\Delta U = Q_{12} - P_e \; \Delta V + \left|W_r\right|_{12}$$

Si solamente hay trabajo volumétrico, entonces

$$\Delta U = Q_{12} - P_e \; \Delta V$$

Si además de las condiciones anteriores $P_1 = P_2 = P_e$, entonces

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U + PV)_2 - (U + PV)_1 \qquad (7.15)$$

La agrupación de variables U + PV aparece muy frecuentemente en Termodinámica, por lo que recibe un nombre específico. Esa agrupación es evidentemente una variable y además extensiva. Se le denomina **entalpía** y la representamos con el símbolo H, de modo que

$$H = U + PV \quad ; \quad h = H/N \qquad (7.16)$$

Como ya estudiaremos en una lección posterior, la entalpía es algo más que una simple agrupación de variables termodinámicas. En efecto, veremos que es un potencial termodinámico, de manera que conocida la entalpía de un sistema en función de las variables canónicas, se tiene una información completa de dicho sistema termodinámico.

## 3. Proceso isoenergético.

En un proceso en que la energía interna es constante, se tiene que verificar la condición:

$$Q_{12} = W_{12}$$

de forma que el calor y trabajo intercambiados han de ser iguales. Evidentemente, esa condición se satisface también cuando $Q_{12} = W_{12} = 0$, es decir, cuando el sistema está aislado y experimenta un proceso de relajación.

**4. Proceso adiabático.**

En un proceso adiabático $Q_{12} = 0$ y por tanto

$$U_2 - U_1 = -W_{12}$$

y si el proceso es cuasiestático y sólo hay trabajo volumétrico

$$\Delta U = -\int_1^2 P\ dV$$

y en un proceso elemental

$$dU = - P \cdot dV$$

**5. Proceso cíclico.**

Es un proceso cíclico, puesto que el sistema vuelve al estado inicial, $\Delta U = 0$ y por consiguiente

$$\sum (Q - W) = 0$$

donde Σ representa la suma algebraica, a lo largo del proceso cíclico, del calor cedido al sistema y del trabajo cedido por él. Si el proceso cíclico es cuasiestático, podemos escribir

$$\int (d'Q - d'W) = 0$$

Es claro que si en un proceso cíclico $\int d'Q = 0$ , se tiene que verificar que $\int d'W = 0$.

Un sistema que experimenta un proceso cíclico cuyo único efecto resultante sobre el medio exterior es la elevación de un peso, constituye el denominado **Móvil Perpetuo de Primera Clase** (MP1). En consecuencia, la afirmación de que es imposible la existencia de un MP1 es un corolario del Primer Principio.

# *BIBLIOGRAFÍA*


1. Kestin J., A Course in Thermodynamics, volumen 1, Mc Graw-Hill, 1.979.

2. Sommerfeld A., Thermodynamics and Statistical Mechanics, Academic Press, 1.956.

3. Smith J.M. y Van Ness H.C., Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Mc Graw-Hill, 1.980.

4. Benson R.S., Advanced Engineering Thermodynamics, Pergamon Press, 1.977.

5. Münster A., Classical Thermodynamics, Wiley Intersciencie, 1.970.

# LECCIÓN VIII ECUACIÓN ENERGÉTICA Y COEFICIENTES ENERGÉTICOS

## VIII.1 ECUACIÓN ENERGÉTICA DE ESTADO.

En la lección VII hemos definido la energía interna de un sistema. Veíamos entonces que se trata de una variable termodinámica y es además una variable extensiva, ya que efectivamente, si dividimos el sistema considerado en dos subsistemas I y II, se verifica que la energía interna U del sistema es $U = U_I + U_{II}$. Podemos así definir la energía interna específica u, siendo U = Nu.

Puesto que se trata de una variable termodinámica, para cada estado de equilibrio la energía interna tendrá un valor bien definido. Si se eligen como variables independientes el volumen y la temperatura, la ecuación

$$u = u\,(T,v) \tag{8.1}$$

se denomina **ecuación energética de estado**. Esta ecuación es también conocida con el nombre de **ecuación calórica**, y se trata de una función homogénea, unívoca, continua y diferenciable.

Como ya se dijo en la lección III, un sistema generalizado tiene varias ecuaciones térmicas de estado, tantas como fuerzas generalizadas sean relevantes al sistema. No obstante, solamente tendrá una ecuación energética, que es aquella en que la energía interna venga expresada en función de la temperatura y de los desplazamientos generalizados, es decir,

$$u = u\left(T, X_1, \dots X_n\right) \tag{8.2}$$

Como ya se irá poniendo de manifiesto en lecciones posteriores, el conocimiento de las ecuaciones térmicas y energética representa un conocimiento completo del sistema termodinámico en estudio, ya que a partir de ellas y mediante aplicación del Primero y Segundo Principios, pueden deducirse todas las propiedades termodinámicas.

Una vez que hayamos estudiado el Segundo Principio estableceremos una relación entre ellas, de manera que en ocasiones no será necesario el conocimiento simultáneo de ambas. En una lección posterior veremos que la misma información que nos suministra las ecuaciones térmicas y energética nos la va a proporcionar una sola ecuación, a la que por esa razón la denominaremos ecuación fundamental.

La Termodinámica Clásica no nos facilita ninguna información sobre la forma particular de esta ecuación de estado para cada sistema. De la misma manera que para las ecuaciones térmicas, el conocimiento de la ecuación energética de un sistema puede conseguirse, bien por vía experimental, a partir de la medida de sus propiedades energéticas, bien teóricamente, utilizando el punto de vista microscópico de la Termodinámica Estadística.

Si consideramos la diferencial total de la variable específica u = u (T,v), se tiene:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \qquad (8.3)$$

que representa el valor principal de la variación de u, cuando las variables independientes varían según las modificaciones elementales dT y dv.

## VIII.2 ECUACIÓN ENERGÉTICA DE LOS GASES IDEALES.

Volviendo a la diferencial total (8.3), es claro que si conociéramos los coeficientes $(\partial u/\partial T)_v$ y $(\partial u/\partial v)_T$ estaríamos en condiciones de obtener la ecuación térmica. Una vez estudiemos el Segundo Principio, veremos que la variable $(\partial u / \partial v)_T$ puede ser obtenida a partir de la ecuación térmica de estado. Dejando aparte esa relación general que estudiaremos en su momento, vamos ahora a referirnos a los experimentos llevados a cabo por Joule para la determinación de $(\partial u / \partial v)_T$ en el caso de los gases ideales.

Joule realizó sus experimentos en dos depósitos de igual volumen A y B, unidos por una conducción provista de una llave de paso. Cada depósito está colocado en el interior de un calorímetro, provisto de un termómetro, estando el conjunto aislado térmicamente del exterior.

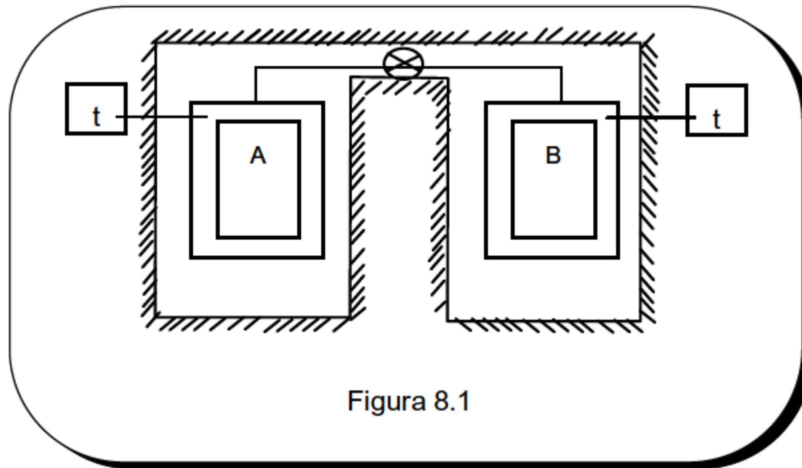



Figura 8.1

Uno de ellos, por ejemplo el A, lo llenaba de aire hasta una presión relativamente elevada y en el otro, el depósito B, hacía el vacío. A continuación, abría la llave de paso, de manera que el gas contenido en A se expansionaba hasta ocupar todo el volumen disponible y alcanzaba así un estado final de equilibrio. Es evidente que este proceso de expansión se realiza sin intercambio de calor con el exterior, de modo que,

$$Q_{12} = 0$$

Además, el sistema no intercambia trabajo con el exterior. Es claro que mientras se está realizando la expansión, el gas que en un momento dado quedaba en A empuja y realiza un trabajo sobre el gas que ya se encuentra en B; pero este trabajo lo realiza una parte del sistema sobre otra parte del mismo y no se trata de un trabajo que el sistema en su conjunto realice sobre el medio exterior. En definitiva,

$$W_{12} = P_e \Delta V = 0$$

De acuerdo con el Primer Principio $\Delta U = 0$, es decir,

$$u_1 \ (T_1, v_1) = u_2 \ (T_2, v_2)$$

Evidentemente, en el estado final 2 el volumen específico $v_2 > v_1$ y además, Joule observó que se producía un cierto descenso en la temperatura. Ahora bien, repitiendo esta experiencia de manera que la presión inicial del gas fuera mas baja, encontró que esa variación de la temperatura era menor, de forma que cuando la presión se hacía muy pequeña la variación de temperatura era prácticamente nula.

Joule concluyó que en el límite cuando la presión tiende a cero, es decir, cuando el gas se comporta como un gas ideal, no hay variación de temperatura, de forma que la igualdad anterior se puede escribir:

$$u_1 \ (T_1, v_1) = u_2 \ (T_1, v_2)$$

Podríamos considerar un tercer depósito y realizar una segunda expansión hasta un estado 3 de volumen específico $v_3$ y así sucesivamente para diversos depósitos que podríamos considerar. En el límite en que la presión tiende a cero, es decir, para el gas ideal, se tiene:

$$u_1 \;(T_1, v_1) \;=\; u_2 \;(T_1, v_2) = u_3 \;(T_1, v_3) \;=\; \ldots\ldots$$

Esta igualdad nos pone de manifiesto que cualquiera que sea el volumen específico, la energía interna del gas no varía. Esto significa por tanto que la energía interna de un gas ideal no depende del volumen específico, es decir:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$$

Por la misma razón, tampoco depende de la presión, ya que:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = 0$$

En definitiva, **la energía interna de los gases ideales depende solamente de la temperatura**, de modo que la ecuación energética de estado de un gas ideal tiene la forma simplificada siguiente:

$$u = u\,(T) \tag{8.4}$$

Este resultado está de acuerdo con las predicciones de la teoría molecular. En efecto, por definición, las moléculas de un gas ideal no se atraen ni repelen entre sí, no hay por lo tanto energía potencial mutua y su energía total es la suma de sus energías cinéticas. Puesto que la energía cinética está ligada a la temperatura, de aquí se deduce que la energía interna de un gas ideal es función solamente de la temperatura.

Si se comprime un gas ideal manteniendo la temperatura constante, la presión que ejerce sobre las paredes es cada vez mayor, pero esto es debido a que en la unidad de tiempo chocan más moléculas con las paredes y no porque las energías de las moléculas sean mayores.

A pesar del cuidado con el que se realizaron las experiencias, debido a la poca sensibilidad del termómetro y a la elevada capacidad térmica del conjunto, los resultados de Joule no fueron concluyentes. Consciente de estas dificultades, W. Thomson sugirió a Joule otro tipo de experiencias, consistentes en hacer pasar un caudal de gas a presión elevada a través de un tabique poroso. Estas experiencias de Joule-Thomson permitieron confirmar la veracidad de (8.4).

Por último, vamos a referirnos a la ecuación energética de una mezcla de gases ideales. En la lección V hemos introducido a priori la ecuación térmica de una mezcla de gases ideales. De manera similar, decimos que su ecuación energética es:

$$u(T) = \sum_{i=1}^{C} x_i \; u_i \; (T)$$

donde $x_i$ son las fracciones molares y $u_i$ (T) la energía interna molar de cada gas que forma la mezcla.

## VIII.3 COEFICIENTES ENERGÉTICOS DE UN SISTEMA SIMPLE.

En la lección IV hemos definido los coeficientes térmicos, que como veíamos entonces expresan la velocidad a la que se modifican unas variables respecto a otras, variables que aparecen en la ecuación térmica del sistema y que por consiguiente se derivan a partir de dicha ecuación.

En esta lección vamos a introducir otras variables termodinámicas, los coeficientes energéticos, así denominados por que se derivan a partir de la ecuación energética del sistema. Los coeficientes energéticos se dividen en dos grandes grupos: capacidades térmicas y coeficientes calorimétricos y éstos a su vez se subdividen en calores latentes y calores sensibles.

### VIII.3.1 CAPACIDADES TÉRMICAS Y CALORES ESPECÍFICOS.

**Significado físico.**

Antes de dar la definición de estas variables termodinámicas vamos a interpretar su significado físico. Sea un sistema simple que se encuentra en un cierto estado de equilibrio a la temperatura T. Supongamos que experimenta un proceso cuasiestático sin efectos disipativos, de manera que la temperatura final sea T+dT y sea dQ el calor intercambio en ese proceso. Pues bien, el cociente,

$$C = \frac{d'Q}{dT} \qquad (8.6)$$

entre el calor intercambiado y la variación de temperatura se denomina **capacidad térmica** del sistema en el estado considerado. Por consiguiente:

$$d'Q = C \, d\, T$$

lo que indica que, para provocar una variación de temperatura dT en el sistema, es necesario suministrarle el calor d'Q.

Evidentemente, este calor intercambiado depende del proceso particular que se considere, de manera que fijado el estado inicial y la temperatura final, T + dT, existen infinitos procesos cuasiestáticos y para cada uno de ellos el calor intercambiado es distinto. En definitiva, en un sistema se pueden definir infinitas capacidades térmicas diferentes, de forma que sus posibles valores variarán de - ∞ a + ∞.

La cantidad de calor que debe intercambiar un sistema para que tenga lugar una variación de su temperatura d T es evidentemente proporcional a su masa. Por ello, es conveniente definir las capacidades térmicas referidas a la unidad de masa, es decir, las **capacidades térmicas específicas**, a las que habitualmente se les denomina **calores específicos**, pudiendo venir referidas bien por mol o por gramo (o Kilogramo).

De todas las infinitas capacidades térmicas que se pueden definir, las más importantes, refiriéndonos a sistemas simples, son las que el sistema presenta cuando evoluciona de forma que permanezca constante la fuerza generalizada Y, a la que denominaremos $C_y$, o cuando es el desplazamiento generalizado el que permanece constante, $C_x$. En el caso de los sistemas simples compresibles que estudiamos en este curso, serán respectivamente la capacidad térmica a presión constante $C_p$ y a volumen constante $C_v$.

Físicamente y ésta es precisamente la razón de su nombre, la **capacidad térmica a volumen constante** representa el cociente entre el calor intercambiado y la variación de temperatura en un proceso infinitesimal en el que el volumen permanece constante, es decir:

$$C_v = \frac{d'Q_v}{dT} \qquad c_v = \frac{1}{N}\ \frac{d'Q_v}{dT} \tag{8.7}$$

La otra capacidad térmica de interés es $C_p$ que físicamente representa el cociente entre el calor intercambiado y la variación de temperatura en un proceso infinitesimal en el que la presión permanece constante. Así pues:

$$C_p = \frac{d'Q_p}{d\ T} \tag{8.8}$$

siendo la capacidad específica o calor específico a presión constante $c_p$

$$c_p = \frac{1}{N}\ C_p \tag{8.9}$$

Vamos ahora a expresar $C_v$ en función de alguna variable termodinámica del sistema, es decir, vamos a encontrar su verdadera definición termodinámica. En esta exposición hemos preferido considerar en primer lugar el significado físico de las capacidades térmicas, para llegar después a su definición en función de variables termodinámicas del sistema.

Según el Primer Principio, para un proceso infinitesimal se tiene:

$$d'Q = d'W + dU$$

Si en el proceso no hay rozamiento d'W = PdV y teniendo en cuenta la diferencia total (8.3), se tiene:

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV \qquad (8.10)$$

Si en esta igualdad se impone la condición de V=cte, es decir, dV=0, resulta;

$$d'Q_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

y puesto que según hemos dicho,

$$d'Q_V = C_V \, dT$$

resulta,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (8.11)$$

Por consiguiente, la capacidad térmica a volumen constante representa la velocidad de variación de la energía interna con la temperatura, permaneciendo el volumen constante. La capacidad térmica específica o calor específico a volumen constante es evidentemente,

$$c_V = \frac{1}{N} C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V \qquad (8.12)$$

Es claro que conociendo la ecuación energética se obtiene de forma inmediata esta capacidad térmica. Hemos pues definido una nueva variable termodinámica, siendo $C_v = C_v\,(V,T)$.

Para expresar $C_p$ en función de alguna variable termodinámica volvamos a la ecuación del balance de energía. En esta ocasión vamos a trabajar con magnitudes referidas a la unidad de masa y además, nos va a interesar utilizar como variables independientes P y T. Resulta,

$$dq = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T\right] dP \qquad (8.13)$$

A presión constante, dP = 0; por tanto,

$$d'q_p = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right] dT$$

y puesto que,

$$d'q_p = c_p \ dT$$

se tiene,

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

Teniendo en cuenta que h = u + pv, se puede escribir de forma más compacta según,

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \qquad (8.14)$$

Así pues, el calor específico a presión constante representa la velocidad con que se modifica la entalpía del sistema con la temperatura, manteniéndose constante la presión. Para un sistema cuya fuerza generalizada es Y, definiríamos:

$$c_Y = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_Y \qquad (8.15)$$

Para obtener $c_v = c_v$ (T, v) es necesario conocer la ecuación energética u = u (T,v) mientras que para determinar $c_p = c_p$ (T,P) necesitamos, la ecuación de estado h=h (T,P). Es claro que esta ecuación de estado es una ecuación calórica deducible de la (8.1) y conjugada de la misma. El estado de referencia $h_o$ no puede fijarse arbitrariamente si antes no se ha fijado el de $u_0$. Así, si hacemos $u_0 = 0$, entonces $h_0 = P_0 v_0 \neq 0$.

**Relación entre $c_p$ y $c_v$.**

Evidentemente, las capacidades térmicas específicas $c_p$ y $c_v$ están relacionadas entre sí. Para encontrar la expresión que los liga, partimos por ejemplo de (8.10) y transformamos esta expresión utilizando como variables independientes P y T. Resulta así:

$$d'q = c_v \ dT + \left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right] dv = \left\{c_v + \left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right\} dT \quad +$$

$$+ \left[ P + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP$$

A presión constante,

$$d'q_p = c_p \, dT = \left\{ c_v + \left[ P + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right\} dT$$

y por consiguiente, resulta la relación,

$$c_p - c_v = \left[ P + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \qquad (8.16)$$

que es la llamada relación de Mayer generalizada de un sistema simple.

Vamos a dar una breve interpretación cinética de esta ecuación. A volumen constante, todo el calor que se cede a un sistema es utilizado en aumentar la energía cinética de traslación de las moléculas, así como su energía de rotación y vibración, de modo que la temperatura aumenta. A presión constante, estos modos de almacenamiento de energía están también presentes, pero además, el sistema realiza un trabajo de expansión. Hay dos clases de trabajo que realiza un fluido en una expansión:

a) uno es el trabajo volumétrico P dV, que a presión constante será:

$$P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

b) otro es el trabajo que tiene que realizar para vencer las fuerzas cohesivas, fuerzas atractivas entre las moléculas. Este trabajo se manifiesta por tanto como una variación de la energía interna del sistema, es decir:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

Por consiguiente:

$$d'Q_p - d'Q_v = \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

que se corresponde efectivamente con la relación anterior (8.16).

**Otras capacidades térmicas.**

Para finalizar, de la misma manera que hemos definido $C_p$ y $C_v$, podemos igualmente considerar otras capacidades térmicas, con sus correspondientes calores específicos. Así, la capacidad térmica a temperatura constante será:

$$C_T = \frac{d' Q_T}{d T}$$

que evidentemente valdrá $C_T = \pm \infty$. Igualmente, la capacidad a energía interna constante es:

$$C_U = \frac{d' Q_U}{d T}$$

mientras que la capacidad térmica adiabática, $C_{ad} = \frac{d' Q_{ad}}{d T}$ es evidentemente nula para todos los estados de equilibrio del sistema, etc.

### VIII.3.2 CAPACIDADES TÉRMICAS DE LOS GASES IDEALES.

Hemos dicho anteriormente que la ecuación energética de un gas ideal es u = u (T), por lo que,

$$c_v = \frac{d u}{d T} = c_v(T) \qquad (8.17)$$

Además, la entalpía de un gas ideal es función únicamente de la temperatura, ya que,

$$h = u\,(T) + Pv = u\,(T) + (RT) = h\,(T)$$

por lo que igualmente,

$$c_p = \frac{dh}{dT} = c_p\,(T) \qquad (8.18)$$

de manera que las capacidades térmicas específicas $c_p$ y $c_v$ dependen exclusivamente de la temperatura.

A partir de la relación general (8.16), puesto que para un gas ideal $(\partial v / \partial T)_p = R/P$, se tiene,

$$c_p - c_v = R \tag{8.19}$$

o bien si se utiliza como unidad de masa el g, o el Kg, etc.

$$c_p - c_v = R_m$$

donde $R_m$ es la constante particular del gas considerado. Esta ecuación, que refleja la relación entre $c_p$ y $c_v$ para una gas ideal y que es un caso particular de la (8.16), es la **relación de Mayer** para los gases ideales. En el caso de los gases reales esta diferencia no es exactamente R, aunque las discrepancias no son excesivamente grandes, salvo en aquellas situaciones en que se apartan mucho del comportamiento ideal, por ejemplo, a altas presiones.

La figura 8.2 representa los valores de las capacidades térmicas $c_p$ en función de la temperatura para una serie de gases ideales. Estos valores han sido medidos para bajas presiones y después extrapolados a presión cero, es decir, al límite de gas ideal.

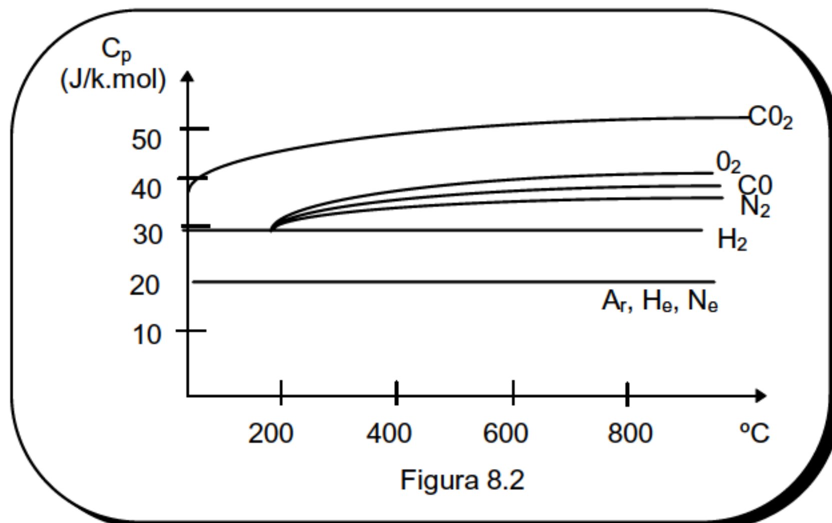


Figura 8.2

Se observa que en el caso de gases monoatómicos, como el He, Ar, Ne, no hay dependencia con la temperatura, siendo $c_p$ = 5/2 R = 20,8 J/(K.mol). Para los gases diatómicos, tales como el $O_2$, $N_2$, CO, etc, en un amplio intervalo de temperaturas se cumple que $c_p$ = 7/2 R, para después aumentar con la temperatura de una manera peculiar en cada gas. Por último, para los gases poliatómicos tales como el $CO_2$, este aumento con la temperatura es mucho más acusado.

Para reproducir esta variación de $c_p$ con la temperatura se utilizan fórmulas empíricas del tipo:

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \ldots\ldots\ldots \tag{8.20}$$

donde los coeficientes a, b, c,... se determinan por ajuste a los valores experimentales entre ciertos intervalos de temperatura. Con esta información que aparece en tablas, se está ya en condiciones de calcular variaciones de entalpía o energía interna de un gas ideal, entre dos temperaturas. Así, entre $T_1$ y $T_2$, la variación de entalpía será:

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + cT^2 + \ldots\right) dT = a\left(T_2 - T_1\right) + \frac{b}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) + \frac{c}{3}\left(T_2^3 - T_1^3\right) + \ldots..$$

y la variación de energía interna específica,

$$\Delta u = \Delta h - R\,\Delta T$$

A veces, en las tablas se especifican valores medios, siendo:

$$\left.\bar{c}_p\right]_{T_1}^{T_2} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_p\left(T\right)\, dT}{T_2 - T_1}$$

En general, los valores que aparecen tabulados son capacidades térmicas específicas medias entre una cierta temperatura de referencia $T_0$ (que generalmente suele ser $T_0$ = 273,15 K) y las distintas temperaturas T. Así, para calcular el valor medio entre las temperaturas $T_1$ y $T_2$ se procede de la manera siguiente:

$$\left.\bar{c}_p\right]_{T_1}^{T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1}\left[\int_{T_0}^{T_2} c_p\, dT - \int_{T_0}^{T_1} c_p\, dT\right] = \frac{\left(T_2 - T_0\right)\left.\bar{c}_p\right]_{T_0}^{T_2} - \left(T_1 - T_0\right)\left.\bar{c}_p\right]_{T_0}^{T_1}}{T_2 - T_1}$$

La relación $\gamma = c_p/c_v$ es una variable termodinámica muy importante que se denomina el **coeficiente adiabático**. En general $\gamma = \gamma$ (P, T), pero en los gases ideales $\gamma = \gamma$ (T), aunque para los gases monoatómicos prácticamente no varía y esa variación es muy pequeña en los biatómicos, siendo su valor $\gamma$ = 5/3 = 1,67 y $\gamma$ = 7/5 = 1,4 respectivamente. Para los gases ideales de moléculas poliatómicas, $\gamma$ es siempre menor de 1,67 y varía en general con la temperatura. A veces, resulta muy útil expresar $c_p$ y $c_v$ en función de $\gamma$ y R, siendo evidentemente,

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1} \qquad ; \qquad c_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R \qquad (8.21)$$

En el caso de una mezcla de gases ideales, de acuerdo con la ecuación térmica para la mezcla, se tiene,

$$c_v = \frac{du}{dT} = \sum_{i=1}^{c} x_i \; c_{vi} \qquad (8.22)$$

donde $c_{v1}$, $c_{v2}$, ... son los calores molares a volumen constante de los distintos gases que componen la mezcla. Si en lugar de por mol, expresáramos la masa en Kg, entonces,

$$c_v = \sum_i \omega_i \; c_{vi}$$

donde $\omega_i$ es la fracción másica del gas i.

Por otra parte, la entalpía de la mezcla es:

$$H = U + pV = \sum_i N_i u_i + RT\sum N_i = \sum N_i \; h_i \; (T)$$

de modo que,

$$c_p = \frac{dh}{dT} = \sum x_i \; c_{pi} \; (T) \qquad (8.23)$$

siendo evidentemente,

$$c_p - c_v = \sum_i x_i \left(c_{pi} - c_{vi}\right) = R \qquad (8.24)$$

o bien, si utilizamos, por ejemplo, el Kg. como unidad de masa,

$$c_p - c_v = \sum \omega_i \left(c_{pi} - c_{vi}\right) = R_m$$

donde $R_m$ es la constante particular de la mezcla.

---

***<u>El Principio de Equipartición de la Energía y las capacidades térmicas de los gases ideales.</u>***

*El estudio que se ha presentado hasta el momento de las capacidades térmicas se ha basado, en parte, en el uso de relaciones termodinámicas y en parte, en datos experimentales. Los resultados y conclusiones obtenidos son por tanto independientes de cualquier teoría sobre la existencia y el comportamiento de las moléculas. Vamos ahora a presentar un breve estudio sobre las capacidades*

*térmicas específicas de los gases ideales a partir del modelo molecular de la materia, aunque desde un punto de vista clásico.*

*Los gases ideales están formados por moléculas cuyos potenciales de atracción son nulos y que en los choques se comportan de manera perfectamente elástica. Así pues, aplicando las leyes de la Mecánica al conjunto de moléculas que forman un mol de gas, se obtiene la siguiente expresión:*

$$P\,V = \frac{1}{3} N_A\, m\, \overline{c^2}$$

*donde m es la masa de una molécula y* $\overline{c^2}$ *es el valor medio del cuadrado de las velocidades moleculares, a la temperatura a que se encuentra el gas. Puesto que p v = R T, se tiene:*

$$\frac{1}{2} N_A\, m\, \overline{c^2} = \frac{3}{2} RT$$

*Dado que 1/2* $m\,\overline{c^2}$ *es la energía cinética media de traslación de cada molécula, 1/2* $N_A\, m\, \overline{c^2}$ *es la energía total de traslación de un mol, de modo que para un mol,*

$$E_{tras} = \frac{3}{2} RT$$

*Si la energía de una molécula es exclusivamente de traslación (esto es lo que ocurre en una molécula monoatómica, donde también hay energía electrónica y nuclear, pero éstas no dependen de la temperatura), en ese caso,* $E_{tras}$ *se puede identificar con la energía interna del mol de gas, y por consiguiente:*

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2} R$$

*Así pues, para un gas ideal cuya energía es únicamente la debida al movimiento de traslación,* $c_v$ *tiene un valor constante e independiente de P y T. Puesto que* $c_p - c_v = R$*, se tiene que* $c_p = 5/2\ R$ *y* $\gamma = 1{,}667$*. Como hemos dicho anteriormente, en ciertos gases monoatómicos como el He, Ar, Kr, etc., se ha encontrado que esos valores se satisfacen muy aproximadamente.*

*En los gases formados por moléculas que contengan dos o más átomos, las moléculas poseen energía de rotación y vibración, además de la de traslación. La energía de rotación de una molécula poliatómica se debe a la rotación de la molécula en su conjunto alrededor de tres ejes que forman ángulos entre sí y la energía de vibración está asociada a las oscilaciones de los átomos en el interior de la propia molécula. La inclusión de estas energías explica la discrepancia entre el comportamiento de los gases poliatómicos y el anteriormente descrito, válido para los monoatómicos.*

*Las contribuciones de estos movimientos vibratorio y de rotación a la energía y capacidad térmica de un sistema se pueden determinar por métodos clásicos a partir del denominado* ***principio de equipartición de la energía****. Según dicho principio, cada clase de energía que se puede expresar en la forma a* $x^2$ *(donde x es una coordenada o una cantidad de movimiento y a una constante), contribuye con la cantidad 1/2 RT a la energía media de un mol.*

*Así, la energía de traslación se puede expresar como 1/2* $(x^{-2} + y^{-2} + z^{-2})$ *y por tanto, la energía de traslación contribuye con 3/2 RT a la energía de un mol. La energía de rotación de una molécula es proporcional al cuadrado del momento cinético, de manera que cada tipo de rotación contribuye con 1/2 RT a la energía por mol. Así, una molécula biatómica tiene la posibilidad de girar en torno a dos*

*ejes, por lo que su contribución a la energía total por mol será RT. La energía de un oscilador armónico se expresa como la suma de dos términos cuadráticos, uno la energía cinética y el otro la potencial, de manera que cada modo de vibración contribuye a la energía total en RT por mol.*

*En definitiva, en una molécula diatómica hay dos tipos de rotación que contribuyen con RT por mol; además, hay un sólo tipo de vibración cuya contribución es RT por mol. Si las moléculas girasen pero no oscilasen, la energía interna sería la suma de las energías de traslación y rotación, es decir, 3/2 RT + RT = 5/2 RT por mol, de modo que,*

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \frac{5}{2}R$$

*si vibrasen y no rotasen, entonces:*

$$c_v = \frac{5}{2}R$$

*y si además de girar, vibrasen,*

$$c_v = \frac{7}{2}R$$

*Las capacidades térmicas específicas medidas para los gases biatómicos son, como hemos visto antes, muy próximos a 5/2 R, es decir, hay vibración o rotación pero no ambas. Al elevarse la temperatura,* $c_v$ *debería permanecer constante hasta que resultase excitado el otro tipo de energía y entonces alcanzaría el valor de 7/2 R. Por consiguiente,* $c_v$ *debería aumentar súbitamente siendo así que la experiencia demuestra que esta variación es progresiva.*

*Todo esto nos indica, que aun cuando se ha dado una explicación molecular de los valores de las capacidades térmicas en los gases ideales, las predicciones de la teoría no se ajustan a la realidad. Efectivamente, el principio de equipartición está basado en la teoría clásica y sabemos que la Mecánica Cuántica es la que describe el comportamiento de la materia a nivel molecular. Así, la teoría cuántica habla de cuantos de energía y enseña que las moléculas solamente pueden alcanzar los estados de energía correspondientes a los niveles cuánticos permitidos.*

### VIII.3.3 LÍQUIDOS Y SÓLIDOS.

En los **gases reales** las capacidades térmicas específicas son función de la temperatura y dependen además, aunque en mucha menor medida, de la presión. Es claro que si a una temperatura dada T se conoce, por ejemplo, el valor de $c_p$ a la presión $P_1$ y se desea determinar su valor a otra presión distinta $P_2$, podemos utilizar la siguiente relación:

$$c_p\left(P_2,T\right)=c_p\left(P_1,T\right)+\int_{P_1}^{P_2}\left(\frac{\partial\,c_p}{\partial\,P}\right)_{T_{T=T}}dp$$

Para las distintas temperaturas, los valores de $c_p$ conocidos son los de gas ideal, esto es, los correspondientes a presión nula. Por tanto, la igualdad anterior la podemos escribir,

$$c_p\left(p,T\right)=c_p^*\left(T\right)+\int_0^p\left(\frac{\partial\,c_p}{\partial\,P}\right)_{T_{T=T}}dp \qquad (8.25)$$

Evidentemente, la dificultad está en conocer el integrando. No obstante, cuando estudiemos el Segundo Principio, obtendremos una relación que permitirá expresar ese integrando a partir de la ecuación térmica del sistema.

Para los **sólidos**, a temperaturas medias y altas se puede suponer que aproximadamente se satisface la ley de **Doulong y Petit**, según la cual,

$$c_v \;=\; 3\,R \;=\; 25\,J\,/\,\left(\text{mol K}\right) \qquad (8.26)$$

Naturalmente es una ley aproximada, pues no tiene en cuenta la dependencia de $c_v$ ni con la temperatura ni con la presión, aunque realmente la dependencia con respecto a P es despreciable.

A bajas temperaturas y para sólidos de estructura cristalina simple es aplicable la ley de **Debye**, según la cual,

$$c_v=\frac{12\,\pi^4}{5}\,R\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \qquad (8.27)$$

donde $T_D$ es una temperatura característica de cada sustancia.

Conocido $c_v$, el valor de $c_p$ se determina por aplicación de la relación general que los liga, ec. (8.16). En los sólidos, la diferencia entre esos valores es muy pequeña, del orden del 3% al 5%, por lo que en los cálculos aproximados es suficiente considerar $c_p \approx c_v$

Respecto de los **líquidos**, puesto que no existe una teoría estadística satisfactoria para los mismos, no pueden hacerse evaluaciones teóricas de sus capacidades térmicas, por lo que éstas se determinan por vía experimental o a partir de relaciones termodinámicas. Sus valores son en general mayores que en los sólidos, siendo la dependencia con respecto a la presión muy pequeña. Es más apreciable la variación con la temperatura, aunque esa dependencia es menor que para los sólidos. Asimismo, los valores de $c_p$ y $c_v$ son muy próximos, de manera que para la mayoría de los cálculos en ingeniería se considera $c_p \approx c_v$.

Frecuentemente, cuando se trabaja con líquidos se admite el modelo de fluido incompresible, que como sabemos consiste en considerar que $v = 1/\rho = cte$. Para un fluido incompresible, la ecuación energética es entonces:

$$u = u\,(T)$$

y por consiguiente,

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \frac{du}{dT} = c_v\,(T)$$

Por otra parte, puesto que $h = u\,(T) + P\,v$, se tiene :

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \frac{du}{dT} = c_v\,(T)$$

Así pues, en un fluido incompresible, los valores de $c_p$ y $c_v$ coinciden y por ello, cuando se utiliza este modelo se suele hablar de la capacidad térmica del fluido, sin especificar si es a presión o a volumen constante, esto es,

$$c_p\,(T) = c_v\,(T) = c\,(T) \tag{8.28}$$

Evidentemente, si en la relación general (8.16) se impone la condición v = cte, se ve inmediatamente que $c_p$ y $c_v$ han de ser iguales.

Para un fluido incompresible, la variación de energía interna específica entre dos estados 1 ($T_1$, $P_1$) y 2 ($T_2$, $P_2$) será:

$$u_2\,(T_2) - u_1\,(T) = \int_{T_1}^{T_2} c\,(T)\,dT$$

que como se ve, sólo depende de la temperatura, mientras que la variación de entalpía específica es:

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c\,(T)\,dT + v\,(P_2 - P_1)$$

función de la temperatura y presión, aunque generalmente el segundo término de la derecha es mucho más pequeño que el primero.

### VIII.3.4 CALORES LATENTES.

Hemos dicho antes que los coeficientes calorimétricos se pueden a su vez subdividir en dos grupos: calores latentes y calores sensibles que los estudiaremos a continuación.

**Significado físico.**

Físicamente, los calores latentes representan la velocidad de variación de la energía intercambiada por un sistema en forma de calor a medida que cambia la fuerza generalizada o el desplazamiento generalizado, permaneciendo constante la temperatura. Para un sistema simple cuya fuerza generalizada es Y y el desplazamiento X, definiremos:

$$l_x = \left(\frac{d'\;Q_T}{d\,X}\right) \qquad ; \qquad l_y = \left(\frac{d'\;Q_T}{d\,Y}\right) \qquad (8.29)$$

de forma que para los sistemas simples que estudiamos, cuyo único desplazamiento es el volumen V, se tiene;

$$l_V = \left(\frac{d'\;Q_T}{d\,V}\right) \qquad ; \qquad l_p = \left(\frac{d'\;Q_T}{d\,P}\right) \qquad (8.30)$$

**Definición.**

Expuesta esta interpretación del significado físico de los calores latentes, vamos a expresarlos en función de variables termodinámicas, lo que propiamente constituye su definición. Nos referimos en primer lugar a $l_V$, al que se denomina **calor latente de dilatación**. Si en la expresión (8.10), hacemos dT = 0, resulta,

$$d'\,Q_T = \left[P + \left(\frac{\partial\,U}{\partial\,V}\right)_T\right]\,dV$$

Por otra parte, según la definición anterior,

$$d'\,Q_T \;=\; l_V \;\; dV$$

de modo que,

$$l_V = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \qquad (8.31)$$

En definitiva, hemos definido otra variable termodinámica, de forma que $l_v = l_v$ (v,T). Se trata además de una variable intensiva, siendo sus unidades correspondientes a la presión, esto es, N/$m^2$ en el S.I. A partir de la relación (8.16), se tiene:

$$l_V = \left(c_p - c_v\right) \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \qquad (8.32)$$

El nombre de calor latente procede de la época de la teoría del calórico y es consecuencia de que, efectivamente $l_V$ está asociado al calor latente o entalpía de cambio de estado. En efecto, consideremos, por ejemplo, un proceso de vaporización a la presión P. El calor latente de vaporización es:

$$q = \int_{v'}^{v''} l_V dv = \int_{v'}^{v''} \left[ P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \right] dv = P\,(v'' - v') + u'' - u' = h'' - h' = l$$

La otra variable termodinámica $l_p$ se denomina **calor latente de compresión**. Si en la expresión (8.13) hacemos d T = 0, tiene,

$$d'q_T = \left[ \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right) + P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \right] dP$$

y puesto que, por otra parte,

$$d'q_T = l_p \; dP$$

podemos escribir

$$l_p = \left[ \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \right] \qquad (8.33)$$

Hemos así definido una variable termodinámica, siendo en general $l_p = l_p$ (P,T), ó $l_p = l_p$ (T,v), ó en general, de cualquier par de variables independientes elegidas. En realidad, hemos definido la variable específica, siendo la variable extensiva correspondiente $L_p$ = N $l_p$.

Es fácil deducir la relación entre $l_p$ y los calores específicos, ya que:

$$l_P = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \left(c_p - c_v\right)\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$

y en definitiva,

$$l_P = \left(c_v - c_p\right)\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \tag{8.34}$$

**Formas de Pfaff para el calor intercambiado d'q.**

Teniendo en cuenta la definición de $c_v$, resulta que el calor intercambiado en un proceso cuasiestático y sin efectos disipativos es:

$$d'q = c_v\ (v,T)\ dT + l_V\ (v,T)\ dv \tag{8.35}$$

que es una forma de Pfaff.

Supongamos dos estados 1($T_1$, $v_1$) y 2 ($T_2$, $v_2$) y un cierto proceso cuasiestático de ecuación Ψ (v,T) = 0, que es la ecuación de la línea representada en la fig. (8.3). Para calcular la energía calorífica intercambiada a lo largo del proceso, habría que integrar (8.35) entre 1 y 2 a lo largo de la línea Ψ (v,T) = 0.

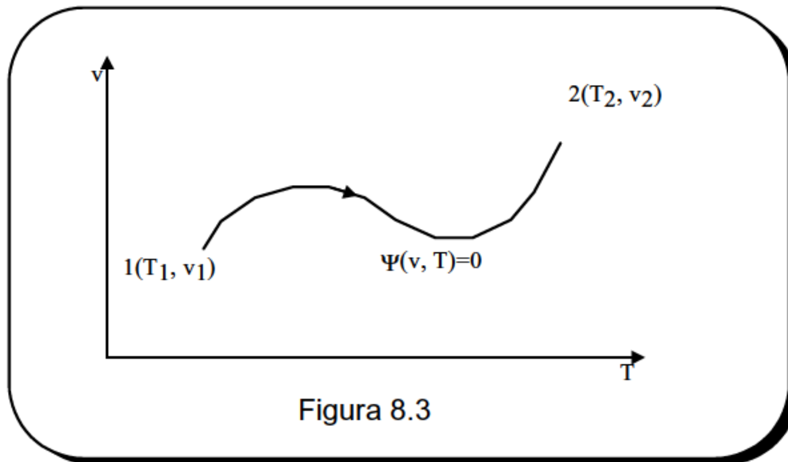



Figura 8.3

En definitiva,

$$q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} c_v\ [v\ (T),T]\ dT + \int_{V_1}^{V_2} l_V\ [v\ ,T,(v)]\ dv$$

Naturalmente, el calor intercambiado es diferente según sea el camino termodinámico. En el caso de un proceso isócoro, dv = 0 y entonces,

$$q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} c_v \left(v_1 , T\right) dT$$

y para un proceso isotermo,

$$q_{12} = \int_{v_1}^{v_2} l_v \left(v , T_l\right) dv$$

Teniendo en cuenta la definición de $c_p$, podemos escribir la forma de Pfaff siguiente:

$$dq = c_p \left(P, T\right) d T + l_p \left(P, T\right) dP \tag{8.36}$$

de manera que el calor intercambiado a lo largo de un proceso cuasiéstatico perfecto (sin rozamientos), cuya ecuación funcional es P = P (T), entre dos estados 1 ($P_1$, $T_1$) y 2 ($P_2$, $T_2$), será:

$$q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} c_p \left[P \left(T\right), T\right] dT + \int_{P_1}^{P_2} l_P \left[P, T(P)\right] dP$$

## VIII.3.5 CALORES SENSIBLES.

**Interpretación física.**

Los calores sensibles representan la velocidad de variación de la energía intercambiada por el sistema en forma de calor a medida que cambia el desplazamiento o la fuerza generalizada, manteniendo constante la fuerza o el desplazamiento respectivamente. Así pues, definimos dos calores sensibles,

$$\lambda = \left(\frac{d' Q_X}{d Y}\right) \quad ; \quad \mu = \left(\frac{d' Q_Y}{d X}\right)$$

que para los sistemas que estudiamos serán:

$$\lambda = \left(\frac{d' Q_V}{d P}\right)_V \quad ; \quad \mu = \left(\frac{d' Q_p}{d V}\right)_P \tag{8.37}$$

**Definición.**

A $\lambda$ se le denomina **calor sensible isócoro**. Para obtener su expresión en función de variables termodinámicas recurrimos nuevamente al Primer Principio, utilizando ahora como variables independientes P y v. Así,

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right] dV \qquad (8.38)$$

Haciendo dV = 0, resulta

$$d'Q_V = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP$$

y como por otra parte,

$$d\,Q_V = \lambda \; dP$$

se tiene,

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V$$

Hemos definido una nueva variable termodinámica. Se trata de una variable extensiva cuyas unidades en el S.I. serán $m^3$, siendo la variable específica correspondiente.

$$\lambda = \lambda\;(P, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_V \qquad (8.39)$$

Es fácil encontrar la relación que liga a esta variable con las capacidades térmicas específicas. En efecto,

$$\lambda = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{c_v}{P\,\beta} \qquad (8.40)$$

Por último, nos referimos a $\mu$, el **calor sensible isóbaro**. Si en (8.38) hacemos dP = 0 y comparamos con la definición de $\mu$, se obtiene,

$$\mu = P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P \qquad (8.41)$$

que como vemos es una variable intensiva.

En un proceso infinitesimal isóbaro se cumple que,

$$d'q = c_p\ dT = \mu\ dv$$

y por tanto,

$$\mu = c_p \left(\frac{\partial\ T}{\partial\ v}\right)_p = \frac{c_p}{v\,\alpha} \qquad (8.42)$$

**<u>Forma de Pfaff para d'q.</u>**

Finalmente, utilizando como variables independientes P y v, se puede escribir también el Primer Principio para un proceso infinitesimal según la forma de Pfaff siguiente:

$$d'q = \lambda\ (p, v)\ d\ P + \mu\ (p, v)\ dv \qquad (8.43)$$

e integrando a lo largo de un proceso de ecuación conocida, podemos calcular el calor intercambiado.

## VIII.4 ECUACIÓN DE UN PROCESO REVERSIBLE.

Hemos visto que en un sistema termodinámico se pueden definir infinitas capacidades térmicas distintas, una para cada proceso reversible que se considere, ya que por definición c = d'q/dT, de forma que para una variación de la temperatura dada d T, hay infinitos valores posibles de calor intercambiado, según el proceso particular estudiado.

En esta ecuación, vamos a obtener la ecuación diferencial que caracteriza a un proceso infinitesimal reversible, en función del calor específico para dicho proceso, c. De acuerdo con el Primer Principio, se tiene;

$$d'q = cdT = du + Pdv$$

Si utilizamos, en primer lugar, como variables independientes P y v, se puede escribir,

$$\left\{ c\left(\frac{\partial\ T}{\partial\ v}\right)_p - \left[\left(\frac{\partial\ u}{\partial\ v}\right)_p + P\right]\right\}\ dv - \left\{\left(\frac{\partial\ u}{\partial\ P}\right)_v - c\left(\frac{\partial\ T}{\partial\ P}\right)_v\right\} dP = 0$$

y teniendo en cuenta (8.42), resulta,

$$\left(c - c_p\right)\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv - \left(c_v - c\right)\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP = 0$$

es decir,

$$\frac{\left(c - c_p\right)}{\left(c - c_v\right)}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP = 0$$

Si llamamos,

$$n = \frac{c - c_p}{c - c_v} \tag{8.44}$$

que, en general, es una variable termodinámica, es decir, n = n (P,v), entonces la ecuación anterior se puede escribir,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + n\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv = 0 \tag{8.45}$$

o bien, en función de los coeficientes térmicos,

$$dP + \frac{n}{k_T}\,\frac{dv}{v} = 0$$

que es la ecuación diferencial del proceso infinitesimal considerado, en función del calor específico para el proceso, cuyo valor está contenido en la variable n.

Para obtener la ecuación de un proceso finito será necesario integrar la ecuación diferencial anterior. A partir de la ecuación térmica, obtendremos $(\partial T/\partial P)_v$ y conocido n = n (P,v) se tiene $n \cdot (\partial T/\partial v)_p = Q(P,v)$ de forma que se trata de integrar una ecuación diferencial de la forma:

$$P\left(P,v\right) dP + Q\left(P,v\right) dv = 0$$

donde P (P,v) y Q (P,v) son ciertas funciones. Del resultado de esa integración obtendremos una ecuación del tipo F (P,v,C) = 0, donde C es una constante que se determinará fijando un estado del proceso, resultando así la ecuación final, que es la de la línea que representa el proceso en un diagrama P-v.

Puede ser interesante escribir esa ecuación diferencial utilizando otro par distinto de variables independientes. Así, considerando las variables P y T, a partir de (8.45) se obtiene:

$$\left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v + n\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T\right] dP + n\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT = 0$$

de donde resulta,

$$dT + \frac{1-n}{n}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP = 0 \qquad (8.46)$$

Si las variables independientes son T y v, de manera similar se obtendría,

$$dT + (n-1)\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv = 0 \qquad (8.47)$$

Como casos particulares, vamos a considerar cuatro tipos de procesos: a presión constante (isóbaro), a volumen constante (isócoro), a temperatura constante (isotermo) y sin interacción térmica con el exterior (adiabático).

En un proceso isóbaro $c = c_p$ y de acuerdo con la definición (8.44), $n = 0$; en uno isócoro $c = c_v$ y por tanto $n = \infty$; para un proceso isotermo $c = c_T = \infty$, luego $n = 1$ y finalmente, para un proceso adiabático $c = 0$ y por tanto $n = \gamma$.

| | |
|---|---|
| Utilizando como variables independientes P y v, las ecuaciones diferenciales de los procesos infinitesimales fundamentales serán: | |
| Isóbaro: | dP = 0 |
| Isócoro: | dv = 0 |
| Isotermo: | $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv = 0$ |
| Adiábatico: | $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv = 0$ |
| Cuando las variables independientes son P y T, las ecuaciones diferenciales de estos procesos serán: | |
| Isóbaro: | dP = 0 |
| Isócoro: | $dT - \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dp = 0$ |
| Isotermo: | d T = 0 |
| Adiabático: | $dT + \frac{1-\gamma}{\gamma}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP = 0$ |
| y en función de las variables T y v: | |
| Isóbaro: | $dT - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv = 0$ |
| Isócoro: | dv = 0 |
| Isotermo: | d T = 0 |
| Adiabático: | $dT + (\gamma - 1)\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv = 0$ |

## VIII.5 PROCESOS POLITRÓPICOS.

La experiencia indica que son numerosos los procesos de expansión y compresión de gases en los que se verifica que,

$$d'Q + \left|d'W_r\right| = \alpha \; dU$$

donde $\alpha$ es una constante. A estos proceso cuasiestáticos se les conoce con el nombre de politrópicos. Si admitimos para el gas considerado que es válido el modelo de gas ideal, puesto que de acuerdo con el Primer Principio se tiene que,

$$dU = d'Q - PdV + \left| d'w_r \right|$$

resulta que la ecuación de la línea de estados de dichos procesos será:

$$dU = \alpha\, dU - PdV$$

y por tanto,

$$(1-\alpha)\, Nc_v dT = -PdV$$

Teniendo en cuenta que según la ecuación térmica,

$$dT = \frac{PdV + VdP}{NR}$$

Sustituyendo en la igualdad anterior resulta,

$$(1-\alpha)\frac{c_v}{R}\, VdP + \left[\frac{(1-\alpha)\, c_v}{R} + 1\right] PdV = 0$$

es decir,

$$\frac{dP}{P} + \left[\frac{c_p - \alpha\, c_v}{c_v\,(1-\alpha)}\right]\frac{dV}{V} = 0$$

Llamando $k = \dfrac{\gamma - \alpha}{1-\alpha}$ se tiene:

$$\frac{dP}{P} + k\,\frac{dV}{V} = 0 \qquad (8.48)$$

donde ahora a k se le denomina **índice de politropía**, en general función de T.

Si el valor de k se puede tomar como constante, lo que en rigor sólo es cierto para $c_v$ constante, integrando la ecuación anterior resulta:

$$P\ V^k = cte \qquad (8.49)$$

que es la ecuación de la línea de estados proyectada sobre el plano P-v.

Como casos particulares podemos citar el proceso isóbaro, para el que k=0 y por tanto de ecuación P=cte; el proceso isócoro para el que k=∞ y de ecuación V=cte; el proceso

isotermo para el que k=1 y de ecuación T=cte; el proceso para el que k=γ y por tanto de ecuación $PV^{\gamma}$ = cte, en el que se cumple $d'Q + |d'W_r| = 0$ . Un caso particular de este tipo de procesos es cuando $d'Q = 0$ y $|d'W_r| = 0$ , es decir, un proceso adiabático reversible.

En la figura 8.4 se representa en un diagrama P-v de un gas ideal, procesos politrópicos de diferente índice de politropía. La pendiente de las líneas dibujadas se obtiene de la ec. (8.48), resultando,

$$dP / dv = - k \quad P / v$$

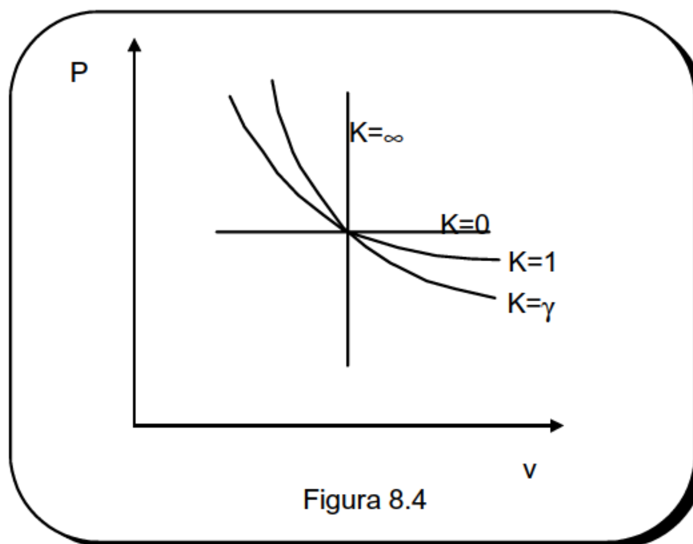


Figura 8.4

A partir de (8.49) y teniendo en cuenta la ecuación térmica del gas ideal, se tiene igualmente,

$$T\, P^{\frac{1-k}{k}} = cte \tag{8.50}$$

que es la ecuación de un proceso politrópico de índice k en función de las variables T y P.

Por último, en función de las variables T y v, resulta la ecuación,

$$T\, v^{k-1} = cte \tag{8.51}$$

La mayor parte de los procesos de compresión y expansión que tienen lugar en las máquinas que manejan gases, como compresores, turbinas, etc., se pueden modelizar en una primera aproximación como si se tratasen de procesos politrópicos. De ahí el

gran interés para la Termodinámica Técnica de las ecuaciones obtenidas en esta sección.

### VIII.5.1 CALOR Y TRABAJO EN PROCESOS POLITRÓPICOS REVERSIBLES.

Para cualquier proceso politrópico reversible $\left|W_r\right| = 0$ y, por consiguiente $c=\alpha \cdot c_v$ de manera que se cumple la igualdad entre el índice de politropía K y el índice n anteriormente definido, esto es K=n.

Consideremos un **gas ideal** que se encuentra en un estado inicial 1 y experimenta un proceso politrópico de índice n hasta alcanzar el estado final 2. Vamos a tratar de encontrar expresiones para el calor y el trabajo intercambiados en el transcurso de ese proceso, que permitan calcular esas energías intercambiadas en función de los datos habitualmente conocidos, como son la presión y temperatura inicial ($P_1$, $T_1$) y la presión final $P_2$, además del índice de politropía n.

Todas las expresiones las obtendremos referidas a la unidad de masa. Así, el trabajo intercambiado en un proceso politrópico reversible de índice n será:

$$w_{12} = \int_{v_1}^{v_2} P dv = P_1 \, v_1^n \int_{v_1}^{v_2} v^{-n} \, dv = P_1 \, v_1^n \left. \frac{v^{1-n}}{1-n} \right]_1^2 = \frac{P_1 v_1 - P_2 v_2}{n-1}$$

$$= \frac{P_1 v_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] = \frac{R T_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$$

Puesto que la variación de energía interna es:

$$u_2 - u_1 = c_v \left( T_2 - T_1 \right)$$

el calor intercambiado resulta:

$$q_{12} = w_{12} + u_2 - u_1 = \frac{R}{n-1} \left( T_1 - T_2 \right) + c_v \left( T_2 - T_1 \right) = \frac{n-\gamma}{n-1} c_v \left( T_2 - T_1 \right)$$

que efectivamente coincide con c ($T_2$ - $T_1$), siendo c la capacidad térmica específica para el proceso politrópico.

Resulta pues que la relación entre el calor y el trabajo intercambiado es:

$$\frac{q_{12}}{w_{12}} = \frac{\gamma - n}{\gamma - 1}$$

En el caso particular de un proceso adiabático, la expresión anterior del trabajo se convierte en:

$$w_{12} = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right]$$

siendo evidentemente,

$$q_{12} = 0$$

Para un proceso isotermo, puesto que $\Delta$ u = 0, se tiene:

$$q_{12} = w_{12} = RT_1 \ln (v_2 / v_1) = RT_1 \ \ln ( P_1 / P_2 )$$

Para un proceso isócoro, $w_{12}$ =0, y por tanto,

$$q_{12} = \Delta u = c_v (T_2 - T_1) = c_v \ T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

Si el proceso es isóbaro.

$$w_{12} = P (v_2 - v_1) = R (T_2 - T_1)$$

siendo el calor intercambiado.

$$q_{12} = c_p (T_2 - T_1)$$

# *BIBLIOGRAFÍA.*

1. Irey R.K., Ansary A. y Pohl J.M., Curso Modular de Termodinámica, Part I, Unidad IB, Limusa, 1.981.

2. Aguilar Peris J., Curso de Termodinámica, Alhambra, 1.981.

3. Kirillin V.A., Sichev V.V. y Sheindlin A.E., Termodinámica Técnica, Ed. Mir, 1.976.

4. Kestin J., A Course in Thermodynamics, Hemisphere Publ. Corp., 1.979.

5. Zemansky M.W. y Van Ness H.C., Termodinámica Técnica Fundamental, Aguilar, 1.972.

6. Reynolds W.C. y Perkins H.C., Ingeniería Termodinámica, Mc Graw-Hill, 1.980.

7. Obert E.F., Concepts of Thermodynamics, Mc Graw-Hill, 1.960.

# LECCIÓN IX EL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

## IX.1 LIMITACIONES DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

Hemos ya estudiado que el Primer Principio no es sino la formulación matemática de la idea de la conservación de la energía. Sin embargo, este Principio, junto con el Principio Cero no son suficientes para la construcción de la Termodinámica, ya que efectivamente existen unas características fundamentales de los procesos que no pueden ser abordadas considerando sólo los aspectos relativos a la conservación de la energía.

En efecto, en la naturaleza los procesos se producen en un determinado sentido y sin embargo, los procesos en sentido inverso no ocurren nunca. Vamos a considerar una serie de ejemplos donde se pone de manifiesto esa falta de información que supone la sola aplicación del Primer Principio:

◊ Si bajo una campana tenemos un gas a una presión superior a la atmosférica y se levanta la campana, las presiones se igualan. Por el mero hecho de colocar la campana, **nunca** se ha observado que se produzca una diferencia de presión entre el gas contenido en su interior y el del exterior.

◊ Si dos disoluciones de idéntico soluto y disolvente pero de diferente concentración, se ponen en contacto a través de una membrana semipermeable, al cabo de cierto tiempo las concentraciones de ambas disoluciones se igualan. Sin embargo, **nunca** se ha observado el proceso inverso, de forma que vuelvan a adquirir una concentración diferente.

◊ Si se tiene un volante en rotación, al cabo de un tiempo se detiene, debido al rozamiento fundamentalmente en sus cojinetes. La temperatura del volante y los cojinetes aumenta, de forma que la energía cinética de rotación inicial se transforma en energía interna y calor cedido al exterior. No obstante, **nunca** se ha observado que, una vez en reposo, el volante y los cojinetes se enfríen y el volante vuelva nuevamente a girar hasta alcanzar la energía cinética inicial.

◊ Consideremos una expansión adiabática, a través de una válvula, del gas contenido en un recipiente a otro en el que se había hecho el vacío. La presión final disminuye y evidentemente el volumen final es mayor. **Nunca** se ha observado que el gas vuelva a través de la válvula y se comprima espontáneamente hasta recuperar la presión inicial.

◊ Supongamos un recipiente de paredes rígidas y mal conductoras del calor, en cuyo interior colocamos $H_2$ y $O_2$ en proporciones adecuadas e iniciamos la reacción de combustión mediante una chispa. Finalizada la reacción, el sistema consiste en vapor de agua a alta temperatura y presión. Pues bien, **nunca** se ha observado que el vapor de agua vuelva a disociarse espontáneamente en $H_2$ y $O_2$ y se recupere la presión y temperatura iniciales.

◊ Al disolver un mol de Cl $NH_4$ en agua se absorben 3,62 Kcal. Si a una disolución de Cl $NH_4$ se le quitan esos 3,62 Kcal, **nunca** se ha observado que por el mero hecho de sustraerle ese calor, se precipite un mol de esa sal.

◊ Si dos cuerpos a diferente temperatura se ponen en contacto térmico, pasa energía en forma de calor del cuerpo de mayor temperatura al de temperatura inferior. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, **nunca** se ha observado que espontáneamente fluya calor de un cuerpo a otro, de manera que aparezca entre ellos una diferencia de temperatura, es decir se produzca un flujo de calor de un cuerpo frío a otro más caliente.

Todos esos procesos inversos que hemos considerado efectivamente nunca ocurren de forma espontánea, aunque su realización no violaría el Primer Principio. Podemos afirmar que los procesos físicos y químicos suceden de modo espontáneo en un sentido, pero su realización en el sentido contrario es imposible.

Indudablemente, esos procesos inversos pueden realizarse (el calor puede pasar de un cuerpo frío a otro más caliente, se puede comprimir un gas, etc), pero no de forma espontánea, es decir, para su realización se requiere la intervención de un medio exterior y en definitiva, la aportación de una energía.

El Primer Principio es incapaz de predecir cual es el sentido espontáneo y cual es provocado en una evolución de un sistema aislado.

Por consiguiente, para completar el cuerpo de doctrina de la Termodinámica es necesario encontrar algún enunciado que sea capaz de satisfacer ese objetivo, de forma que dados dos estados de un sistema aislado (por lo tanto, con la misma energía), tengamos un criterio que nos permita identificar el estado inicial y el final. Asimismo, necesitamos encontrar alguna característica común a esos procesos que no pueden realizarse de forma espontánea.

A través del sentido espontáneo de evolución de los procesos se podrán fijar los **criterios de equilibrio y estabilidad** de un sistema. En efecto, no todos los conjuntos posibles de valores de las variables de estado son susceptibles de representar estados de equilibrio entre el sistema y su entorno y no todos los estados de equilibrio lo son de equilibrio estable.

Además de este aspecto que se refiere al sentido de evolución de los procesos reales, en la formulación del Segundo Principio convergen otras cuestiones que son aparentemente independientes pero que están íntimamente conexionadas.

Una de ellas es la idea de la **degradación de la energía**, es decir, el hecho de que las formas en que se manifiesta no son cualitativamente equivalentes. Es ésta una cuestión de gran trascendencia, especialmente en la época actual caracterizada por lo que se ha denominado crisis de la energía. Precisamente, el concepto de **exergía** que se expone en una lección posterior clarifica en gran medida estas ideas acerca de la calidad de la energía.

Hay otra cuestión fundamental a la que de respuesta el Segundo Principio. Sabemos que los procesos reales son todos irreversibles. No obstante, necesitamos un criterio cuantitativo de valoración de la irreversibilidad, es decir, necesitamos cuantificar en cuanto se aparta el proceso real del modelo reversible.

Finalmente, existen también otros interrogantes que nos podemos plantear y a los que el Segundo Principio va a dar respuesta. Sabemos que el trabajo puesto en juego por un sistema en un proceso infinitesimal se expresa como el producto de la fuerza generalizada por la variación del desplazamiento generalizado conjugado, esto es Y dX. Dado que la temperatura es una variable intensiva ¿cual es la variables extensiva tal que el producto de la temperatura por esa variable tenga las dimensiones de la energía?. Por otra parte, dado que d'Q es una diferencial inexacta ¿existirá algún factor integrante que la convierta en una diferencial exacta?.

## IX.2 DEFINICIÓN DE DEPÓSITO TÉRMICO.

Aunque se trata de sistemas ideales (hipotéticos), son sin embargo una herramienta indispensable para el desarrollo de la Termodinámica Clásica. Desafortunadamente, se les designa muy frecuentemente con el nombre de depósitos de calor, lo que conduce a la falsa impresión de que el calor es almacenado en los cuerpos.

Una definición rigurosa sería la siguiente:

> ***Un depósito térmico es un sistema de ligaduras fijas, que únicamente puede intercambiar calor con otros sistemas, manteniendo constante su temperatura en todo momento y tal que solamente puede experimentar procesos (interiormente) reversibles.***

De acuerdo con esta definición, el volumen de un depósito térmico no puede variar y además, no puede intercambiar masa con el medio exterior, de forma que está limitado por una pared impermeable. El hecho de que su temperatura sea en todo momento constante se puede interpretar por ejemplo, debido a su gran capacidad calorífica, de manera que su variación térmica sea despreciable cualquiera que sea el calor intercambiado. La figura 9.1 representa el esquema que se utiliza para los depósitos térmicos, pudiendo presentarse dos casos según que el calor sea cedido o absorbido.

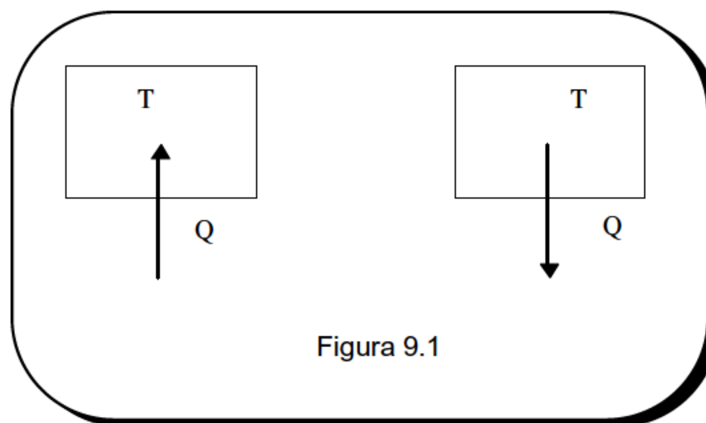


Figura 9.1

Dado que en un depósito térmico solamente pueden ocurrir procesos reversibles, es indudable que se trata de una idealización, perteneciente al mundo de la Termoutopía. No obstante, un sistema cuyas ligaduras permanecen fijas, que solamente intercambia calor con el exterior, con una velocidad de intercambio muy pequeña y siendo además su capacidad térmica mucho mayor que la de los sistemas con los que intercambia ese calor, se aproxima a la idea de depósito térmico. Así, a la atmósfera en muchas ocasiones la consideraremos como un depósito térmico con una temperatura $T_a$.

De la misma forma que hemos definido el depósito térmico vamos ahora a definir otro sistema ideal al que denominaremos depósito de trabajo. Un **depósito de trabajo** es un sistema cerrado que sólo puede intercambiar trabajo, en el que la presión permanece constante y tal que todos los procesos que tienen lugar en él son interiormente reversibles.

## IX.3 MAQUINA TÉRMICA.

Históricamente, el Segundo Principio surge como consecuencia de la generalización de los resultados obtenidos experimentalmente en el estudio de las máquinas térmicas durante el siglo XIX. Las experiencias realizadas por aquél entonces y a lo largo de muchos años en torno a ciertos aspectos de la conversión de la energía calorífica en mecánica condujeron a su formulación definitiva.

Antes de seguir adelante con las formulaciones del Segundo Principio, es conveniente definir con rigor unos términos que a partir de ahora van a ser utilizados con mucha frecuencia.

Denominamos **máquina térmica** a un dispositivo en el cual un sistema (un fluido en las máquinas a que nos referimos) pasa de un estado estable inicial al mismo estado a través de un proceso cíclico, en el transcurso del cual intercambia calor con otros sistemas y cede o absorbe trabajo.

Es necesario entender que en el transcurso de ese proceso cíclico, en algunas partes del mismo se absorbe trabajo pero en otras se cede, de forma que el trabajo neto intercambiado puede ser positivo, es decir, cedido al exterior en cuyo caso se dice que la máquina es **motora**, o bien es absorbido si se trata de una máquina frigorífica o **bomba de calor**.

El proceso cíclico puede ser realizado por un sistema cerrado, de forma que experimenta una serie de transformaciones hasta recuperar finalmente el estado inicial, o bien, puede tratarse de un proceso de flujo, también en un sistema cerrado pero donde se tienen una serie de sistemas abiertos conectados entre sí, de manera que el agente de transformación va pasando sucesivamente a través de ellos, experimentando los procesos correspondientes hasta volver al equipo inicial y describir así el ciclo completo.

Un ejemplo de tal dispositivo es la máquina térmica de vapor. El agente de transformación en este caso el agua, absorbe y cede calor en el generador de vapor y condensador respectivamente, existiendo producción de trabajo en la turbina y absorción en la bomba, siendo el trabajo neto evidentemente positivo. Otro ejemplo que también estudiaremos en la Termodinámica Técnica es el de la turbina de gas de combustión externa, en la que el fluido (aire, o un gas inerte) recibe calor en el calentador y lo cede en el enfriador, produciendo trabajo en la turbina y absorbiéndolo en el compresor.

Una máquina térmica está constituida, además de por el sistema cerrado a través del cual el agente de transformación describe un proceso cíclico, por una serie de focos o depósitos térmicos y un depósito de trabajo.

## IX.4 FORMULACIONES TRADICIONALES DEL SEGUNDO PRINCIPIO.

Como ya se ha estudiado en anteriores lecciones, el calor y el trabajo son dos modos de intercambio de energía, aunque no son equivalentes desde el punto de vista cualitativo. Esa diferencia cualitativa estriba en que el trabajo puede convertirse íntegramente en calor y de hecho en cualquier otro tipo de energía, mientras que ésto no es así con respecto al calor.

Esta distinción o jerarquización que existe entre el calor y el trabajo la generalizaremos más adelante para cualquier tipo de energía, de manera que clasificaremos a éstas en dos categorías: **energías de calidad superior**, que son íntegramente transformables en cualquier otro tipo de energía y **energías de calidad inferior**, que son sólo parcialmente transformables.

Por el momento, vamos a referirnos más detenidamente a la transformación de calor en trabajo, distinguiendo dos casos, según que esa conversión se realice en un proceso cíclico o no cíclico.

A modo de ejemplo supongamos un gas ideal que se encuentra en el interior de un dispositivo cilíndro-émbolo. Si el gas experimenta una expansión isoterma entre los estados 1 y 2, dado que $\Delta U=0$, resulta $Q_{12} = W_{12}$, de forma que en este caso hay una conversión íntegra de calor en trabajo.

Esta conclusión parece contradecir lo dicho anteriormente, pero es necesario tener en cuenta lo siguiente:

◊ El proceso no puede realizarse de modo indefinido, ya que se alcanzaría una situación en la que la presión del sistema se iguala a la del exterior, de forma que ya no puede continuar el proceso de expansión.

◊ Ha variado el estado del sistema, es decir, no podemos volver a repetir el mismo experimento porque el sistema se encuentra en otro estado distinto del inicial.

Consideremos ahora la otra situación, en la que esa conversión se realiza según un proceso cíclico, es decir, el caso de las máquinas térmicas. En alguna de las etapas del ciclo el sistema recibe calor del exterior, en otras cede trabajo. Pues bien, para que vuelva nuevamente al estado inicial, es decir, para que describa un proceso cíclico, resulta absolutamente necesario que en alguna parte de ese ciclo ceda calor a un medio exterior, que se encuentra a una temperatura inferior a la del foco caliente de donde recibe el calor.

Por consiguiente, la conversión de calor en trabajo en un proceso no cíclico no puede realizarse de modo indefinido y existe además una variación del estado del sistema, mientras que si el proceso es cíclico hay una cesión de calor a un foco térmico de temperatura inferior, con el consiguiente cambio de estado de éste.

Esa variación de estado o ese calor cedido podemos considerarlos como una **compensación**, habiéndose así llegado a la conclusión de que toda conversión de calor en trabajo requiere la existencia de compensación, mientras que la transformación inversa puede tener lugar sin ella. Esta es en esencia la idea del Segundo Principio que subyace en las formulaciones que históricamente primero se establecieron.

Así el enunciado de Kelvin-Planck (Kelvin lo formuló en 1.851 y posteriormente Planck lo mejoró en 1.886) establece lo siguiente:

***No es posible un proceso cuyo único resultado sea la absorción de calor procedente de un foco y la conversión de este calor en trabajo.***

Supongamos una máquina térmica en la que el trabajo neto cedido durante el ciclo fuera igual al calor suministrado por un foco caliente, de forma que en ninguna parte del ciclo se cediera calor a otro foco. A tal tipo de máquina la denominaremos **móvil perpetuo de segunda especie**, MP2. Pues bien, según el enunciado de Kelvin-Planck, podemos formular el Segundo Principio de la manera siguiente:

◊ **Es imposible construir un MP2**

Si el MP2 fuera posible, ello significaría que a partir del aire ambiental o el agua de los océanos podríamos obtener trabajo en una cantidad prácticamente ilimitada, dado el enorme depósito de energía que representan.

Podemos señalar que una máquina térmica en la que existe intercambio de calor con una fuente (sistema I) y un sumidero (sistema II), tal y como se muestra en la figura 9-3, no contraviene el Segundo Principio, dado que el efecto externo al sistema I es, no solamente la producción de trabajo, sino también un cambio de estado en el sistema II.

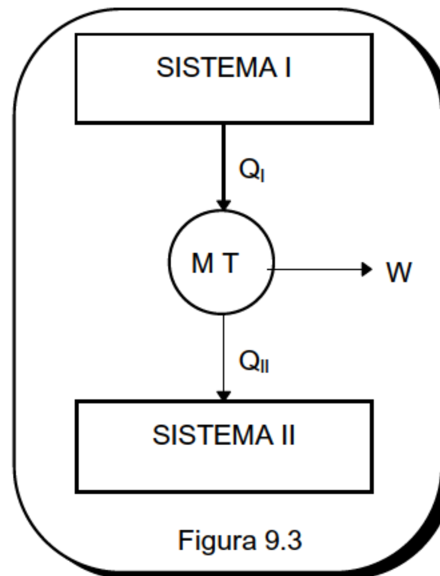


Figura 9.3

El segundo Principio tampoco sería incumplido por un dispositivo en funcionamiento cíclico tal que el trabajo absorbido en un ciclo fuera igual al calor cedido, figura 9.4. Tal proceso cíclico podría ser realizado, por ejemplo, modificando el estado del fluido dentro de un depósito rígido, mediante el trabajo suministrado por una rueda de alabes y recuperando el estado inicial mediante una cesión de calor al exterior igual al trabajo suministrado.

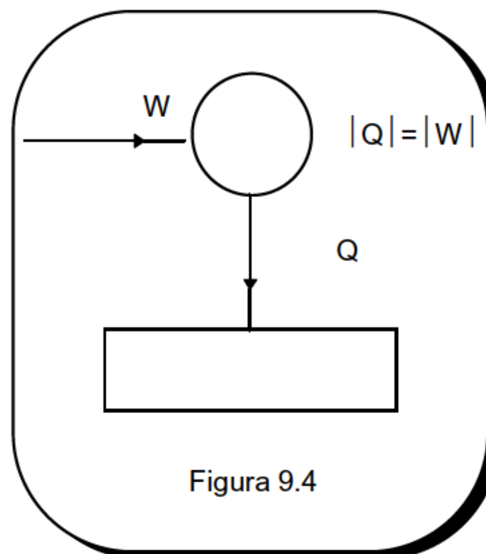


Figura 9.4

Por su parte, **Clausius** (1.850) enunció el Segundo Principio en la forma siguiente:

> ***No es posible un proceso cuyo único resultado sea la transferencia de calor de un cuerpo de menos temperatura a otro de más temperatura***.

Naturalmente que es posible pasar el calor de un cuerpo frío a otro más caliente; esto es precisamente lo que hace una máquina frigorífica. Pero lo que dice el enunciado de Clausius es que esa transferencia no puede realizarse espontáneamente, sin ninguna acción del medio exterior. Así, en una máquina frigorífica hay una aportación de

energía, bien mecánica como en la máquina de compresión de vapor, bien calorífica, como en los frigoríficos de absorción.

Hemos presentado la vía clásica de formulación del Segundo Principio basada en los procesos cíclicos. Existe otra vía, a través de los procesos adiabáticos (Carathéodory), además de otras formulaciones más recientes que aúnan ambas concepciones.

## IX.4.1 EQUIVALENCIA ENTRE DICHOS ENUNCIADOS.

Vamos a demostrar que el enunciado de Kelvin-Planck (KP) y el de Clausius (C) son totalmente equivalentes, de modo que la veracidad de uno implica la del segundo y la veracidad del segundo implica la del primero. Utilizando el símbolo ⊃ para significar 'implica' y el símbolo ≡ para designar 'equivalencia', será por definición,

$$KP \equiv C$$

Si KP ⊃ C, y además C ⊃ KP.

Asímismo, puede demostrarse igualmente que,

$$KP \equiv C$$

si -KP ⊃ -C y -C ⊃ -KP.

donde -KP significa falsedad del enunciado de Kelvin-Planck y análogamente, -C es falsedad del enunciado de Clausius. En definitiva, para demostrar la equivalencia vamos a comprobar que si no se satisface un enunciado tampoco se satisface el otro y a la inversa.

Supongamos una máquina térmica $M_1$ que no cumple el enunciado de Clausius, de modo que se trata de un MP2. Esta máquina toma el calor Q de un foco de temperatura T y lo transforma íntegramente en el trabajo W. Podemos considerar acoplado a este motor otra máquina $M_2$, tal que utiliza ese trabajo cedido por el motor para extraer una cantidad de calor $Q_o$ de una fuente fría de temperatura $T_o$, cediendo el calor $Q_o$ + W al foco de temperatura T, ver figura 9.5. Se trata evidentemente de una máquina frigorífica (o en general, de una bomba de calor).

El conjunto de ambas máquinas, motor y frigorífico, es un dispositivo que hace pasar el calor $Q_o$ del foco frío $T_o$ al caliente T, sin ningún otro efecto sobre el medio exterior. En consecuencia, el conjunto motor y frigorífico es una máquina que contradice el enunciado de Claussius. Hemos así demostrado que -KP ⊃ -C.

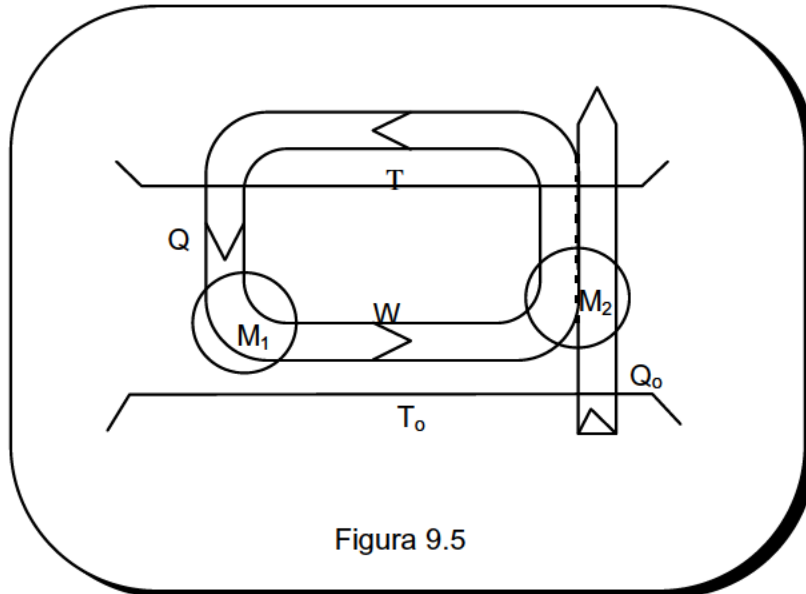



Figura 9.5

Para demostrar que -C ⊃ -KP consideremos una máquina frigorífica, $M_3$, que toma el calor $Q_o$ del foco frío y lo cede al caliente. Evidentemente, esta máquina no satisface el enunciado de Clausius. Supongamos ahora un motor térmico $M_4$ funcionando entre los mismo focos térmicos, de tal modo que suministra el calor $Q_o$ al foco frío, tomando el calor Q del foco caliente y produciendo el trabajo W, ver figura 9.6.

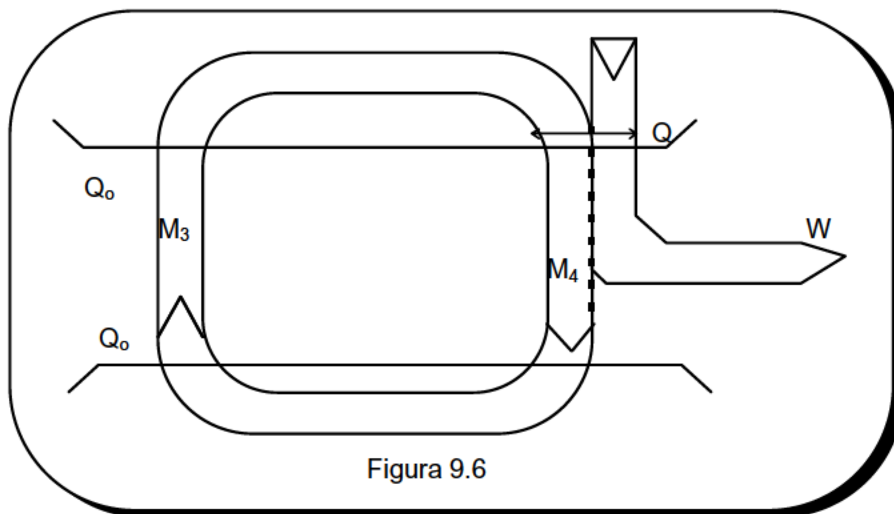



Figura 9.6

El motor no contradice ningún principio, pero el conjunto motor-frigorífico constituye un dispositivo que toma el calor Q-$Q_o$ del foco caliente y lo transforma íntegramente en trabajo. En definitiva, se trata del MP2, incumpliéndose así el enunciado de Kelvin-Planck.

## IX.5 MAQUINAS BITERMAS

El estudio de procesos cíclicos en los que el sistema intercambia calor con dos depósitos térmicos es de gran interés, no sólo para esta exposición de la Termodinámica Clásica, sino que es también la base para el estudio de las máquinas reales.

En efecto, la máquina térmica de vapor consiste en un sistema que describe un proceso cíclico e intercambia calor con dos depósitos térmicos. El fluido agente de transformación absorbe calor conforme pasa por el generador de vapor y lo cede al exterior en el condensador. Igualmente, en la turbina de gas de combustión externa, el agente de transformación recibe el calor en el intercambiador calentador y lo cede en el enfriador.

Hasta este momento nos hemos referido a las máquinas térmicas en las que hay un trabajo neto cedido al exterior. Ahora bien, mediante una elección apropiada del sistema que experimenta el proceso, podemos lograr un dispositivo en funcionamiento cíclico que absorbe trabajo del exterior, toma calor de un foco frío y cede calor (suma del trabajo consumido y del calor extraído) a un foco caliente.

Cuando el interés se centra en el calor extraído del foco más frío, se dice entonces que se trata de una **máquina frigorífica**. Así, el foco frío es la cámara frigorífica y el caliente la atmósfera. Por otra parte, cuando el objetivo de la máquina es precisamente el calor cedido al foco caliente, en ese caso se denomina **bomba de calor**. Por ejemplo, el foco caliente es el aire de una habitación que se quiere calefactar, mientras que el foco frío de donde se extrae el calor es el agua de un río, el aire atmosférico, etc.

En una máquina térmica, en la que el objetivo es el trabajo producido, se suele utilizar un coeficiente que expresa el grado de transformación en trabajo del calor cedido por el foco caliente. Este coeficiente se denomina **rendimiento térmico**. Así, para la máquina de la figura 9.7, el rendimiento térmico es:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \tag{9.1}$$

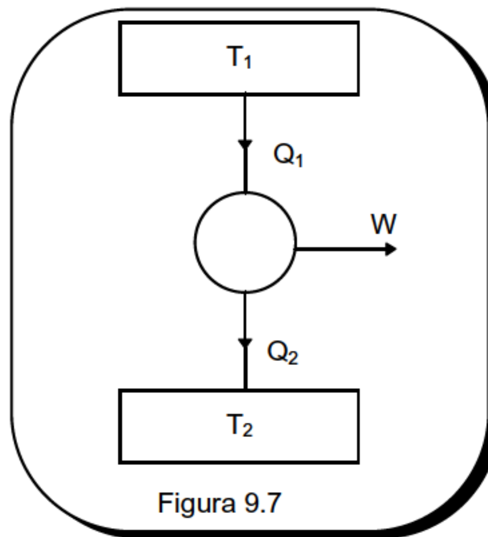


Figura 9.7

Dado que según el Primer Principio,

$$Q_1 + Q_2 = W$$

el rendimiento se puede también escribir según,

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \tag{9.2}$$

Es evidente que $\eta$ nunca puede alcanzar el valor unidad, ya que $Q_2$ no puede ser cero, pues ello implicaría un MP2. No es desde luego muy acertado llamar rendimiento a un índice, que incluso en el caso ideal como es el de la máquina reversible, su valor siempre es inferior a la unidad. Más adelante estudiaremos los factores de los que depende para una situación dada.

En lugar del rendimiento térmico, en una máquina frigorífica se utiliza el **coeficiente de eficiencia**, que se define como la relación entre el efecto útil, el calor absorbido (el frío producido), y la energía que hay que aportar para producir ese frío. Así, para la máquina frigorífica de la figura 9.8, se tiene,

$$CE = \frac{Q_o}{|W|} = \frac{Q_o}{|Q| - Q_o} \tag{9.3}$$

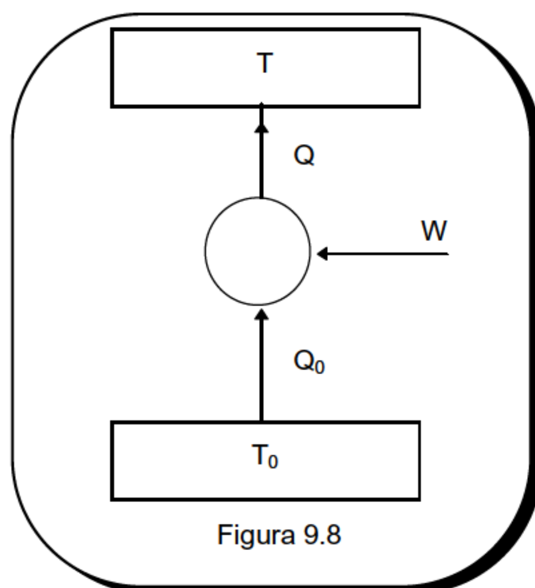



Figura 9.8

En una bomba de calor, el efecto útil es el calor cedido al foco caliente. Así, considerando que la máquina de la figura funciona como bomba de calor, su coeficiente de eficiencia se define en la forma siguiente:

$$\text{COP} = \frac{|Q|}{|W|} = \frac{|Q|}{|Q| - Q_o} \tag{9.4}$$

## IX.6 CICLO DE CARNOT.

Si la máquina térmica de la figura 9.7 fuera reversible, los focos serán necesariamente depósitos térmicos y el ciclo descrito por el agente de transformación ha de ser reversible. Ello implica que se ha de realizar de forma cuasiestática y que no existen efectos disipativos.

Por consiguiente, mientras el sistema intercambia calor con el depósito térmico $\theta_1$*, su temperatura ha de ser necesariamente también $\theta_1$ (o si se quiere, un infinitésimo menor), ya que si el intercambio de calor se produjera con un salto finito de temperaturas, ello implicaría irreversibilidades térmicas. Asimismo, mientras el sistema cede calor al depósito $\theta_2$, su temperatura ha de ser igualmente $\theta_2$.

A lo largo del proceso cíclico y mientras no haya intercambio de calor con los depósitos, es decir, cuando la temperatura del sistema esté comprendida entre $\theta_1$ y $\theta_2$, el proceso ha de ser necesariamente adiabático. Por consiguiente ese proceso cíclico para ser reversible ha de estar constituido por dos isotermas de temperaturas $\theta_1$ y $\theta_2$, y dos procesos adiabáticos, todos ellos evidentemente reversibles. Nos encontramos así con

---

* Volvemos nuevamente a utilizar para la temperatura el símbolo $\theta$, que corresponde a la temperatura empírica medida con el termómetro de gas.

el **ciclo de Carnot**. En la figura 9.9 se representa el ciclo de Carnot en un diagrama P-v para un gas perfecto.

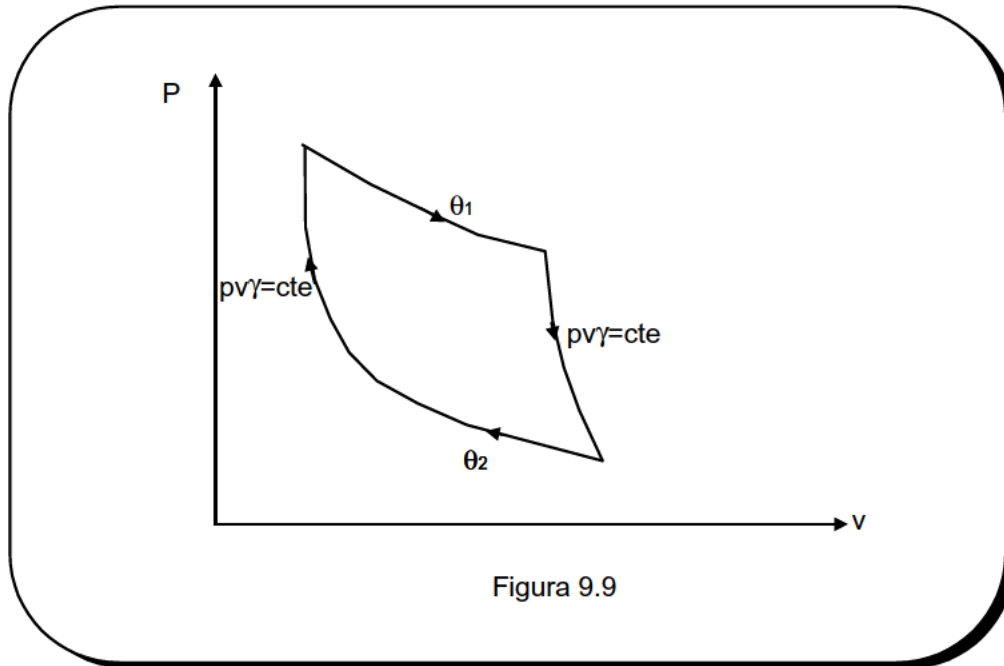


Figura 9.9

A partir de las expresiones ya conocidas para el calor y trabajo intercambiados por un gas ideal en un proceso isotermo y en uno adiabático, podemos determinar el rendimiento térmico de esta máquina de gas ideal, resultando,

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1} \tag{9.5}$$

Igualmente, si la máquina frigorífica de la figura 9.8 fuera reversible, el ciclo descrito por el agente de transformación sería el de Carnot, realizado en sentido inverso. Si este agente fuera un gas ideal monoatómico, encontraríamos igualmente que,

$$CE = \frac{Q_o}{|W|} = \frac{\theta_o}{\theta - \theta_o} \tag{9.6}$$

y si funcionase como bomba de calor

$$COP = \frac{|Q|}{|W|} = \frac{\theta}{\theta - \theta_o} \tag{9.7}$$

# IX.7 PRIMER TEOREMA DE CARNOT

Consideremos dos máquinas térmicas $C_1$ y $C_2$ cualesquiera, que funcionan según sendos ciclos de Carnot y sean $Q_{i1}$, $Q_{j1}$, $W_1$ y $Q_{i2}$, $Q_{j2}$, $W_2$ los calores y trabajos intercambiados con los focos de temperaturas $\theta_i$ y $\theta_j$ , véase la figura 9.10.

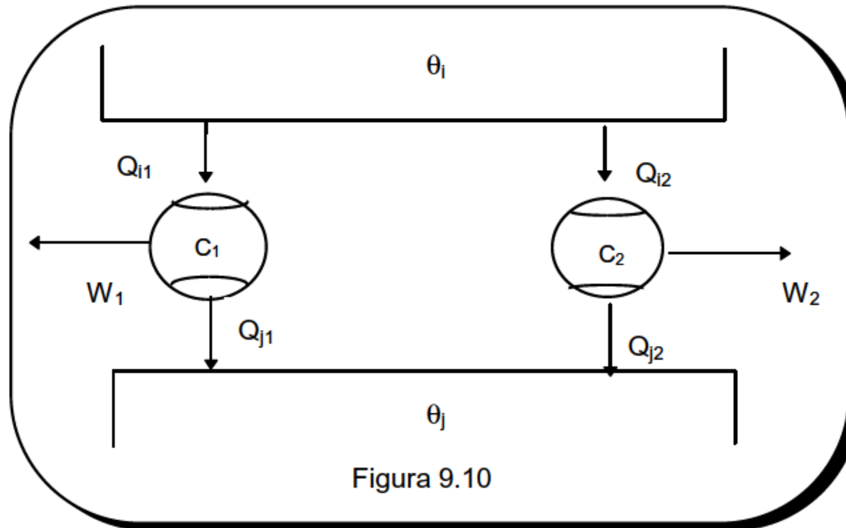



Figura 9.10

Con el fin de facilitar la comparación, elegimos ambas máquinas de manera que los calores $Q_{i1}$ y $Q_{i2}$ sean iguales. Esta elección no supone ninguna limitación a nuestro razonamiento, ya que aunque ambas máquinas sean de distinto tamaño, de forma que $Q_{i1} \neq Q_{i2}$ siempre puede hallarse un par de números enteros de ciclos $N_1$ y $N_2$, tales que se cumpla que,

$$N_{1i}\, Q_{i1} = N_2\, Q_{i2}$$

Supongamos que el rendimiento térmico de la máquina $C_1$ fuera mayor que el de la $C_2$. Puesto que,

$$\eta_1 = \frac{W_1}{Q_{i1}} = 1 - \frac{|Q_{j1}|}{Q_{i1}}$$

$$\eta_2 = \frac{W_2}{Q_{i1}} = 1 - \frac{|Q_{j2}|}{Q_{i1}}$$

ello implicaría que,

$$W_1 > W_2 \qquad \text{y} \qquad |Q_{j1}| < |Q_{j2}|$$

Si a la máquina $C_2$ la hacemos operar en sentido inverso, consumirá un trabajo $-W_2$, igual y de signo contrario al del sentido directo, e igualmente los calores intercambiados con los focos serán iguales que para la máquina funcionando en sentido directo, pero con los signos opuestos.

Pues bien, si consideramos el conjunto de las máquinas $C_1$ + ($-C_2$), tendremos que el intercambio de calor neto con el foco $\theta_i$ es nulo y que en definitiva, se transforma íntegramente el calor $|Q_{j2}| - |Q_{j1}|$ en el trabajo $W_1 - W_2$, es decir el resultado final es el MP2.

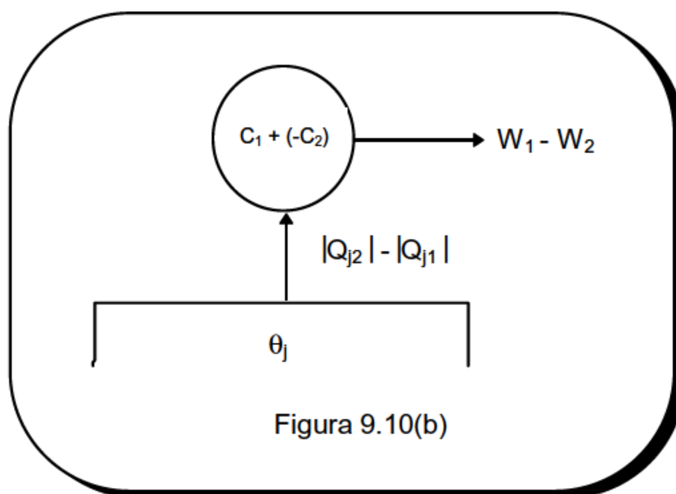


Figura 9.10(b)

Esta situación es imposible, ya que efectivamente lo prohibe el Segundo Principio. Sin embargo, a esta conclusión hemos llegado como consecuencia de admitir que el rendimiento térmico de $C_1$ es mayor que el de $C_2$.

El mismo razonamiento podemos realizar suponiendo que el rendimiento térmico de $C_1$ es menor que el de $C_2$. Se trata en definitiva de intercambiar los subíndices. Por lo tanto, la conclusión es igualmente que el rendimiento de $C_1$ no puede ser menor que el de $C_2$.

En definitiva, por aplicación del Segundo Principio llegamos a la conclusión de que los rendimientos térmicos de $C_1$ y $C_2$ son iguales. Pero $C_1$ y $C_2$ son dos máquinas de Carnot cualesquiera, por lo que podemos enunciar el siguiente resultado conocido como el **1^er^ teorema de Carnot:**

> ***Todas las máquinas térmicas reversibles funcionando entre los mismos dos depósitos térmicos tienen el mismo rendimiento térmico.***

En lugar de máquinas térmicas motoras, este Teorema puede igualmente referir a bombas de calor y el enunciado en ese caso sería:

> ***Todas las máquinas frigoríficas (o bombas de calor) funcionando entre los mismos dos depósitos térmicos tienen el mismo coeficiente de eficiencia.***

Esta afirmación, consecuencia del Segundo Principio, puede parecer bastante natural, ya que se comparan máquinas que son reversibles y en las que, por consiguiente, no existen pérdidas por efectos disipativos. Se trata, no obstante, de una afirmación de gran generalidad, ya que cualquiera que sea el agente de transformación, tanto si es agua, como mercurio, o un gas, etc, e independientemente del tipo de máquina, el rendimiento térmico (o el coeficiente de eficiencia) es el mismo.

En definitiva, la relación de calor en cada máquina que realiza un ciclo reversible es independiente de sus características propias, dependiendo solamente de lo que tienen en común, que son las temperaturas de los depósitos térmicos, de forma que siendo T una función universal podemos escribir:

$$\frac{|Q_i|}{Q_j} = T(\theta_i, \theta_j) \qquad (9.8)$$

## IX.8 TEMPERATURA TERMODINÁMICA.

Existe una infinidad de funciones que pueden satisfacer la ecuación (9.8). Sin embargo, la función que se elija ha de ser tal que sea válida tanto en una situación como la representada en la figura 9.11(a) como en la figura 9.11(b).

En la figura 9.11(a) se representan dos máquinas térmicas reversibles. La máquina $C_1$ funciona entre los depósitos térmicos $\theta_1$ y $\theta_2$, tomando el calor $Q_1$ de $\theta_1$ y cediendo el trabajo $W_1$ y el calor $Q_2$ a $\theta_2$. La máquina $C_2$ es tal que el calor que toma del depósito térmico $\theta_2$ (su foco caliente) es precisamente $Q_2$, produciendo el trabajo $W_2$ y cediendo el calor $Q_3$ al depósito $\theta_3$. En la figura 9.11(b) se representa la máquina reversible $C_3$, que toma el mismo calor $Q_1$ del foco caliente $\theta_1$ y cede $Q_4$ al depósito térmico $\theta_3$, produciendo el trabajo $W_3$.

El conjunto $C_1$+$C_2$ + foco $\theta_2$ puede considerarse una máquina de Carnot operando entre los focos $\theta_1$ y $\theta_2$, al igual que $C_3$, de modo que teniendo en cuenta el teorema de Carnot ya estudiado, se tiene que:

$$W_3 = W_1 + W_2$$

$$Q_4 = Q_3 \qquad (9.9)$$

Aplicando la relación (9.8) a la máquina $C_1$, se tiene:

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = T(\theta_1, \theta_2)$$

y análogamente, para la máquina $C_2$:

$$\frac{|Q_3|}{Q_2} = T(\theta_2, \theta_3)$$

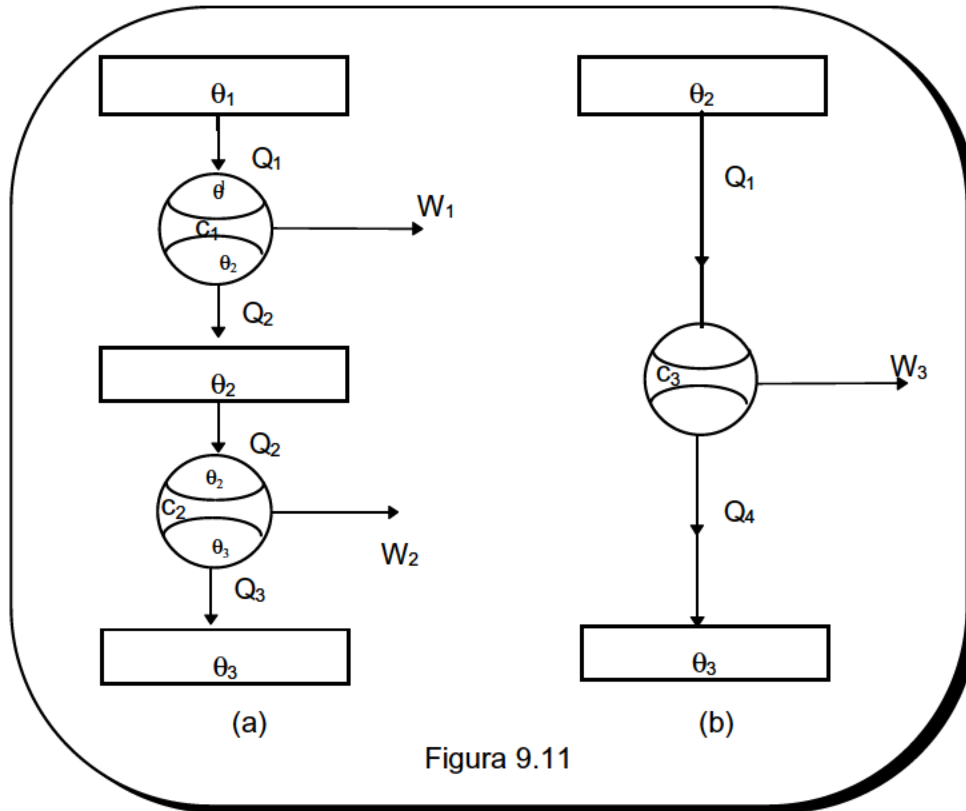


Figura 9.11

Respecto a la máquina $C_3$, teniendo en cuenta las igualdades (9.9) se tiene,

$$\frac{|Q_3|}{Q_1} = T(\theta_1, \theta_3)$$

Del conjunto de estas tres igualdades, podemos escribir que,

$$T(\theta_1, \theta_2) \quad T(\theta_2, \theta_3) \quad = \quad T(\theta_1, \theta_3) \tag{9.10}$$

es decir, la función T ha de ser tal que satisfaga una relación como la anterior. Siendo T(θ) una función cualquiera, la forma más general de la función T que cumple con esa condición es:

$$T(\theta_1, \theta_2) \quad = \quad \frac{T(\theta_1)}{T(\theta_2)} \tag{9.11}$$

Una vez satisfecha esta condición, por acuerdo internacional se ha elegido la forma de la función más sencilla, definiéndose así la **temperatura termodinámica**, T = T(θ), siendo por tanto,

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \tag{9.12}$$

Así, pues, la forma de la función T(θ) no queda determinada pero su razón $T_2/T_1$ es igual a la de los calores intercambiados en una máquina de Carnot cualquiera. Es por tanto independiente de las propiedades del sistema que describe el ciclo.

### IX.8.1 EL CERO ABSOLUTO.

A partir de la ecuación (9.12) y eligiendo un cierto depósito a cuya temperatura termodinámica se le asigna un valor arbitrario podemos, en teoría, determinar el valor de la temperatura termodinámica de cualquier otro depósito térmico. Para ello haríamos funcionar una máquina reversible (de Carnot) entre dichos depósitos y mediríamos los calores intercambiados en el ciclo. De esta forma, el problema de la Termometría se transforma en uno de Calorimetría, ya que al utilizar la máquina de Carnot como termómetro las magnitudes que se miden experimentalmente son cantidades de calor.

La figura 9.12 indica cómo se determina la temperatura T de un depósito térmico, siento $T_o$ la del depósito de referencia y midiéndose las cantidades de calor Q y $Q_o$. Se presentan dos casos, según que $T>T_o$, o bien, $T<T_o$.

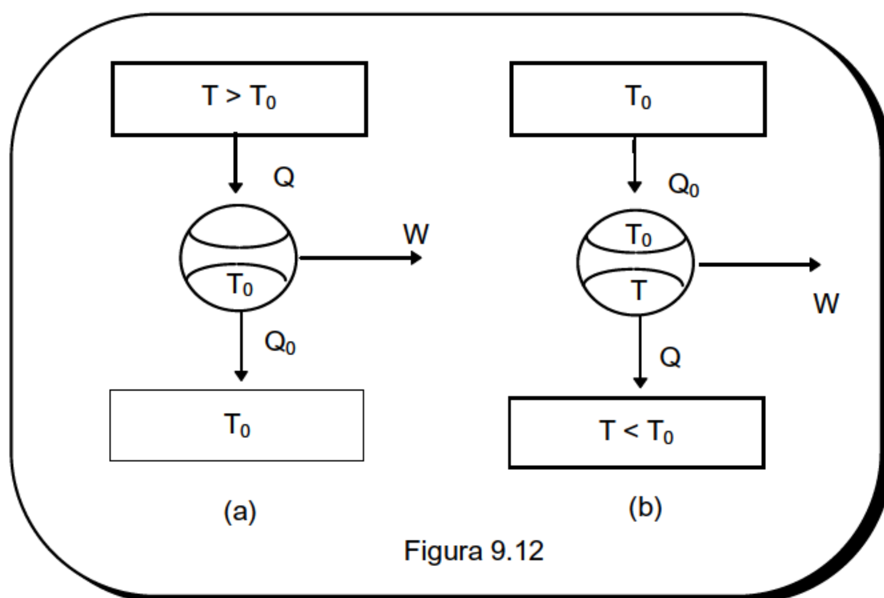


Figura 9.12

Centrando nuestra atención en el caso (b) de la figura anterior, vemos que según la ecuación (9.12), se tiene,

$$T = T_o \frac{|Q|}{Q_o}$$

Para un cierto $Q_o$, el valor de $|Q|$ será tanto más pequeño cuanto menor es T, de forma que conforme tengamos depósitos de temperaturas cada vez menores, el valor de $|Q|$ irá disminuyendo progresivamente, tendiendo hacia cero. El depósito de temperatura termodinámica nula será aquél para el cual $|Q|$ se hace justamente cero. A esta temperatura nula se denomina el **cero absoluto.**

A primera vista, parece como si en este límite la máquina de Carnot se convierte en un MP2, al hacerse cero el calor cedido al foco frío. Sin embargo, lo que ocurre entonces es

que tanto el calor $Q_o$ como el trabajo W se anulan, de forma que la máquina no funcionaría.

A pesar de su falacia, este argumento ha sido a veces utilizado para demostrar la **imposibilidad de alcanzar el cero absoluto**. Hay, sin embargo, otro tipo de argumentaciones que podemos utilizar para llegar a esa conclusión. En efecto, consideremos un sistema de ligaduras fijas, cuya temperatura va disminuyendo progresivamente debido al calor que se va extrayendo con una máquina frigorífica reversible, cuyo foco caliente suponemos se encuentra a la temperatura ambiental $T_a$.

Esta máquina funcionará según sucesivos ciclos de Carnot infinitesimales, ya que la temperatura del foco frío va disminuyendo y por ende, también deberá hacerlo la del agente de transformación mientras intercambia calor con él. Considerando un ciclo infinitesimal, en el que $dQ_a$ y dQ son los calores intercambiados con el foco caliente $T_a$ y el frío de temperatura T, se tiene,

$$|dW| = |dQ_a| - dQ$$

Puesto que según (9.12) se cumple que,

$$\frac{dQ}{|dQ_a|} = \frac{T}{T_a}$$

resulta finalmente,

$$|dW| = |dQ| \left( \frac{T_a}{T} - 1 \right)$$

De acuerdo con esta expresión conforme T tiende a cero, el trabajo requerido por unidad de calor extraído del foco frío tiende hacia infinito, incluso en esta máquina reversible. Se puede, pues, concluir que aunque es posible llegar a valores próximos al cero absoluto (de hecho se ha llegado a alcanzar 0,5 nK), representa un límite inalcanzable.

Aunque los argumentos anteriormente expuestos están basados en el Segundo Principio, la idea de la inaccesibilidad del cero absoluto está ligada a lo que se denomina el Tercer Principio, de forma que estas cuestiones se pueden abordar con mayor detalle una vez estudiado el Tercer Principio de la Termodinámica.

### IX.8.2 LA UNIDAD DE TEMPERATURA TERMODINÁMICA.

Una vez elegida la función temperatura termodinámica, ecuación (9.12), y habiendo establecido la existencia de un cero absoluto, el paso siguiente es, como hemos dicho antes, elegir un sistema de referencia y asignarle un número arbitrario de unidades a su particular nivel de temperatura.

Como depósito de referencia debemos elegir un sistema cuyo nivel de temperatura se puede determinar con exactitud y sea fácilmente reproducible. Con esta finalidad se elige el punto triple del agua.

Eligiendo el valor $T_{PT} - T_o = 273{,}16$ K, siendo $T_o = 0$ K, queda definida la escala termodinámica. De esta forma, hemos definido la unidad de temperatura termodinámica, a la que se le asigna el nombre Kelvin, utilizándose el símbolo K. Así, pues,

> ***El Kelvin es la fracción 1/273,16 de la temperatura termodinámica del punto triple del agua.***

Anteriormente hemos dicho que, en teoría, se puede medir la temperatura T mediante la máquina de Carnot. Efectivamente, decimos "en teoría", ya que no se puede construir una máquina que opere de forma reversible. En una lección posterior estableceremos unos métodos para superar esta limitación mediante la utilización de relaciones termodinámicas.

De cualquier manera, seguirá siendo cierto que la única temperatura de la que disponemos de un valor exacto es la correspondiente al sistema de referencia elegido. La temperatura termodinámica de los demás niveles térmicos no pueden ser medidos con total exactitud, de forma que todos los demás valores estarán sometidos a los errores propios de la medición.

Decíamos en la lección III que el termómetro patrón elegido para calibrar todos los demás es el termómetro de gas. Adelantábamos entonces que la razón de esta elección estribaba en que sus temperaturas coinciden con las del termómetro que mide la temperatura termodinámica, que ahora podamos ya decir es la máquina de Carnot. En efecto, si comparamos la expresión (9.5) con la (9.12), podemos concluir que:

$$T \equiv \theta \qquad (9.13)$$

En consecuencia, **la temperatura Kelvin es numéricamente igual a la temperatura de la escala de los gases perfectos** y puede medirse en el intervalo adecuado con un termómetro de gas. Esa es la razón por la cual en esa lección hablábamos ya de grados Kelvin. Así, pues, en todas las relaciones que hemos ido obteniendo en las lecciones anteriores, deberíamos sustituir el símbolo θ por T y a partir de ahora el símbolo utilizado para la temperatura será T, que corresponde a la temperatura termodinámica.

## IX.9 PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES.

En la lección II hacíamos ya referencia al carácter irreversible de los procesos naturales. Nos referíamos también en esa lección a los procesos cuasiestáticos, distinguiéndolos de los no-estáticos. No obstante, es ahora el momento de profundizar en el significado de la reversibilidad.

Definimos la reversibilidad de la manera siguiente:

> ***Un sistema experimenta un proceso reversible, si en cualquier instante durante el proceso, podemos volver el sistema y el medio exterior a las condiciones iniciales.***

Así pues, para que un proceso sea reversible ha de ser posible restaurar las condiciones iniciales; pero esta exigencia es tremenda, ya que se requiere que tanto el sistema como el medio exterior puedan volver al estado inicial, de manera que no quede ninguna huella, ninguna historia de que ese proceso había sido realizado. En definitiva, el proceso inverso considerado ha de ser, por así decirlo, su imagen especular.

Sin embargo, esta definición no puede ser utilizada para comprobar si un proceso es o no reversible. En efecto, si estamos tratando de asegurar que en un proceso se aproxima lo máximo posible a la reversibilidad completa, podemos únicamente esperar que hemos reconocido todas las causas que producen irreversibilidades y hemos así reducido sus efectos al mínimo que es posible, pero nunca podemos eliminar sus efectos completamente. Por consiguiente, necesitamos definir cuándo un proceso es irreversible, de modo que en contraposición a la definición anterior, diremos:

> ***Un sistema experimenta un proceso irreversible si no pueden ser eliminados todos los efectos que el proceso ha producido, tanto en el sistema como en el medio exterior.***

En particular, nótese que la definición no se refiere a invertir el proceso, aunque desde luego, cuando un proceso es irreversible no es nunca posible efectuar el proceso inverso en cada uno de sus detalles.

La cuestión que inmediatamente se nos plantea es la de saber cuando un proceso es o no reversible, es decir, qué prueba puede ser utilizada para determinar el tipo de proceso. Para hacer este análisis recurriremos a la anterior definición como guía y al Segundo Principio como herramienta de trabajo. Así, si podemos demostrar que para volver al sistema y al medio exterior a las condiciones iniciales tenemos que diseñar un dispositivo que no satisface el Segundo Principio, podemos entonces concluir que los efectos que el proceso ha producido no pueden ser eliminados y en consecuencia, el proceso es irreversible.

Para efectuar este examen, es aconsejable proceder metódicamente siguiendo la siguiente serie de etapas:

1. Describir el proceso en sus detalles físicos esenciales.

2. Describir el proceso hipotético que sería necesario para borrar todos los efectos del proceso original, tanto en el sistema como en el medio exterior. Nótese que éste no es precisamente el proceso inverso, que de hecho no sería realizable si el proceso original fuera irreversible.

3. Estudiar si este proceso hipotético satisface o no el Segundo Principio, es decir, si es o no un MP2.

4. Por último, si el proceso hipotético no incumple el Segundo Principio, es necesario examinar si mediante él y en combinación con otros procesos físicos conocidos es posible construir un MP2. Si es posible, ello significaría que el

proceso hipotético no puede existir y en consecuencia, el proceso original será irreversible.

### IX.9.1 CARÁCTER IRREVERSIBLE DE LOS PROCESOS NATURALES.

Expuesta esta metodología, la cuestión que inmediatamente se nos plantea es la de si los procesos naturales, es decir, los procesos que ocurren en la naturaleza y nos son familiares, son o no reversibles. Vamos, pues, a ir considerando procesos naturales típicos y examinando las características de los mismos.

Hay un gran número de procesos en los que tiene lugar la transformación isoterma de trabajo en energía interna de un foco, a través de un sistema que permanece invariable. Como ejemplos se pueden citar, la agitación de un fluido viscoso en contacto con un foco calorífico, la detención de la rotación o vibración de un fluido en contacto con un foco, la deformación inelástica de un sólido en contacto con un foco, el paso de electricidad a través de una resistencia en contacto con un foco, etc. La figura 9.13 esquematiza este tipo de procesos.

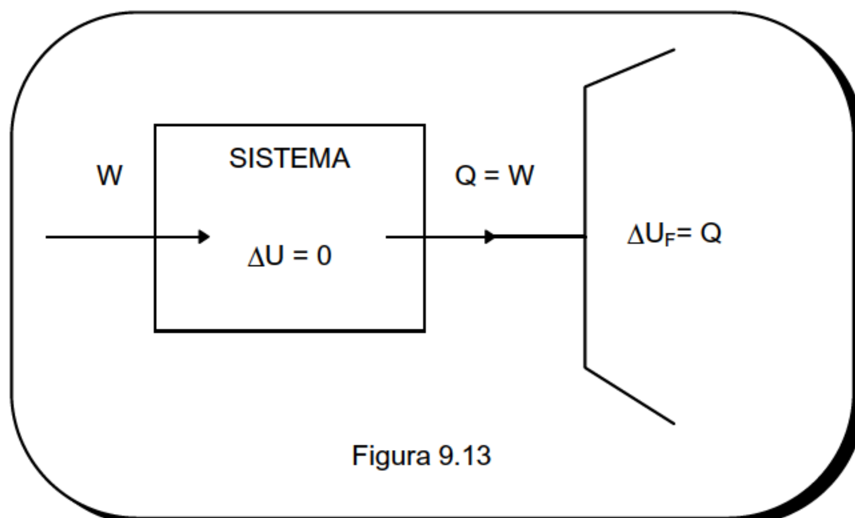



Figura 9.13

Si se quiere volver el sistema y su medio exterior a los estados iniciales, sería necesario un proceso hipotético que permitiese extraer el calor Q del foco y transformarlo íntegramente en trabajo. Pero este proceso contradice el Segundo Principio ya que es el MP2, de modo que todos los proceso anteriormente mencionados son irreversibles.

En otro conjunto de procesos tiene lugar la transformación adiabática de trabajo en energía interna de un sistema. Así, la agitación de un fluido viscoso térmicamente aislado, la detención de la rotación o vibración de un fluido térmicamente aislado, el paso de la electricidad a través de una resistencia térmicamente aislada, etc. La figura 9.14 representa esquemáticamente este tipo de procesos.

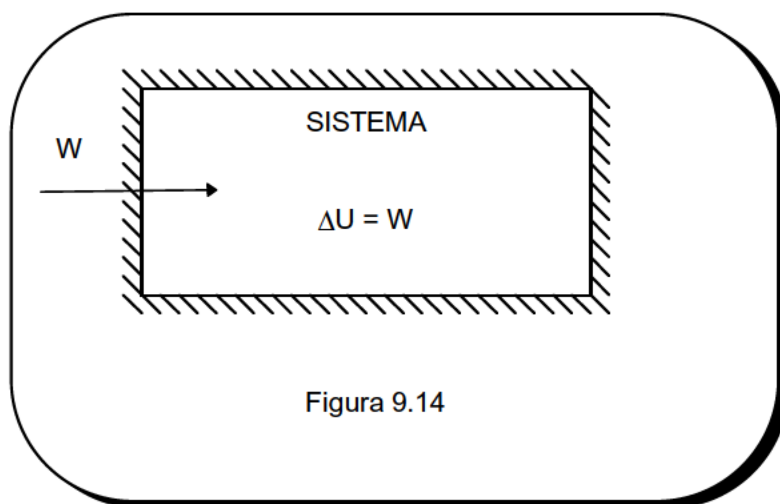


Figura 9.14

Un proceso de estas características origina una elevación de la temperatura del sistema. Para hacer volver el sistema y su medio exterior a sus estados iniciales sería necesario transformar esa energía interna $\Delta$ U en trabajo. Para ello se podría pensar en extraer una cantidad de calor que hiciese disminuir la temperatura del sistema a su valor inicial y a continuación, transformar íntegramente el calor en trabajo. Como esto contradice el Segundo Principio, podemos concluir que todos los procesos del tipo anterior son irreversibles.

En los procesos que hemos hasta ahora considerado hay una transformación de trabajo en energía interna, ya sea de un sistema o de un foco calorífico. Esa transformación tiene lugar por la acción de fenómenos tales como la viscosidad, rozamiento, inelasticidad, resistencia eléctrica, etc. Estos efectos se denominan **disipativos** y se dice que en ellos se disipa trabajo.

Es una experiencia cotidiana que los efectos disipativos y en particular el rozamiento, se presentan siempre en los dispositivos móviles. Desde luego, el rozamiento puede disminuirse mediante una adecuada lubricación, pero la experiencia nos dice que no es posible eliminarlo completamente.

Nos referimos ahora a otro tipo de procesos en los que tiene lugar una transformación de energía interna en energía mecánica y posteriormente en interna otra vez. Este es el caso de la expansión libre de un gas, el fenómeno de la laminación, etc.

Considerando éste último, vamos a demostrar que la estrangulación adiabática de un flujo estacionario es irreversible. Para ello, consideremos el proceso hipotético que permita volver al fluido a las condiciones anteriores al estrangulamiento. Podemos demostrar que con la ayuda de este proceso (que se realizaría en el dispositivo B de la figura 9.15) y de otros procesos reales se puede construir un sistema que funcionaría como un MP2, ver figura 9.15.

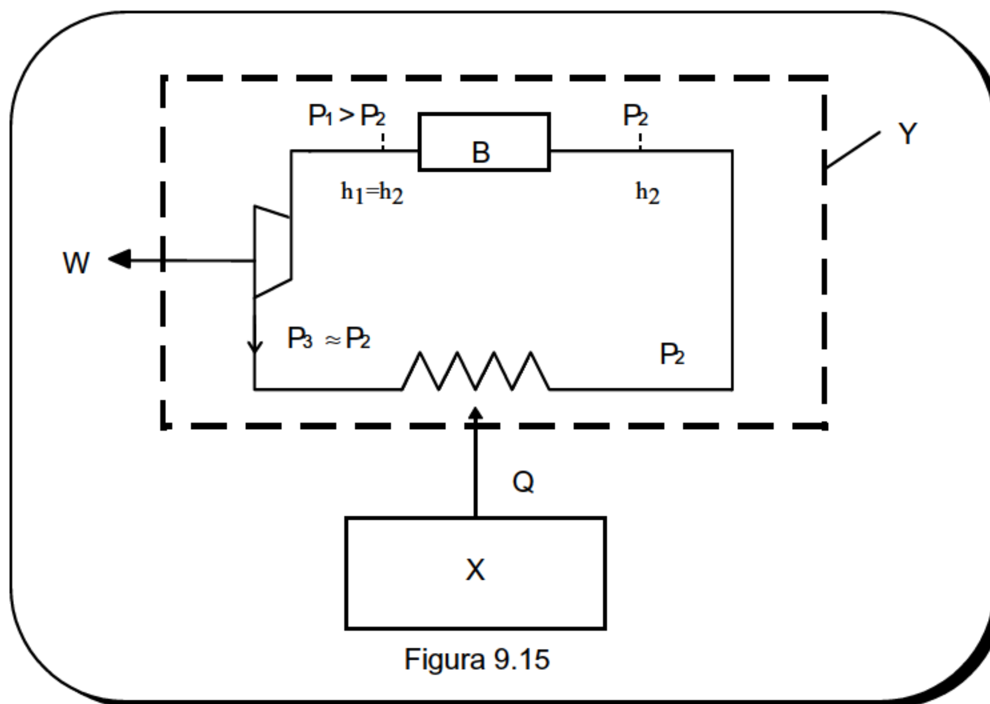



Figura 9.15

En efecto, el sistema contenido en la superficie Y es un MP2, ya que transforma en trabajo todo el calor Q cedido por el sistema X. Esto significa que el proceso hipotético es imposible y por consiguiente, la laminación es un proceso irreversible.

Una vez llegados a esta conclusión podemos preguntarnos sobre las causas de la irreversibilidad en este proceso. Ellas residen en la disipación de la energía cinética, debida a los torbellinos que se originan después del estrechamiento. Hay pues, en primer lugar, una transformación de energía interna en mecánica, como resultado de la inestabilidad mecánica y una segunda transformación de energía mecánica a interna, debido a la disipación originada por el movimiento turbillonario que se crea a continuación del estrechamiento.

Los procesos hasta ahora considerados son irreversibles, como consecuencia de la disipación de energía mecánica a interna. Se dice por ello que presentan **irreversibilidad mecánica**.

Vamos ahora a referirnos a otro tipo de procesos, en los que tiene lugar una transferencia de calor entre el sistema y un foco, como consecuencia de una diferencia finita de temperaturas. Así, la conducción o radiación de calor a través de un sistema (que permanece invariable) de un foco caliente a otro más frío.

Una vez realizado un proceso de este tipo, para hacer volver al sistema y al medio exterior a sus estados iniciales sería necesario un proceso hipotético, en virtud del cual se podría hacer pasar calor desde un cuerpo más frío a otro más caliente, sin ninguna acción exterior. Dado que tal situación es imposible, pues contradice el enunciado de Clausius del Segundo Principio, es claro que todos los procesos de este tipo son irreversibles. Se dice que tales procesos presentan **irreversibilidad térmica**.

Por último, nos referimos a procesos que implican un cambio espontáneo de estructura interna, composición química, densidad, forma cristalina, etc. A modo de ejemplo se puede citar la mezcla de dos sustancias distintas, la formación de nuevos compuestos a través de reacciones químicas, los rápidos cambios de fase, la ósmosis, etc.

Estos procesos son los más difíciles de estudiar y ha de tratarse por métodos especiales que se estudian en la Termodinámica Química. Por ello, de momento habrá que admitir que tales procesos son también irreversibles, diciéndose que presentan **irreversibilidad química**.

La mayor parte de los procesos que tienen lugar en la naturaleza quedan incluidos en alguno de los tipos citados anteriormente. Los procesos biológicos, tales como la división celular, el crecimiento de tejidos, etc. no son ninguna excepción. Así, como consecuencia directa del Segundo Principio podemos concluir que **todos los procesos naturales son irreversibles**.

### IX.9.2 CONDICIONES NECESARIAS PARA LA REVERSIBILIDAD.

Un examen detenido de los tipos de procesos naturales considerados en la sección anterior muestra que, en todos ellos, el sistema abandona el estado de equilibrio, es decir, a lo largo del proceso no son satisfechas las condiciones del equilibrio termodinámico, consistentes en el equilibrio mecánico, térmico y químico. De hecho podemos siempre afirmar que, si en un proceso se producen desviaciones respecto del estado de equilibrio, ello implica la irreversibilidad del mismo.

Indudablemente, dado que todos los procesos del mundo real requieren un tiempo finito para su realización, podemos concluir que todos son en mayor o menor medida irreversible. Así pues, para que un proceso sea reversible es condición necesaria que se realice por vía cuasiestática, de forma que el sistema pase por una serie de estados de equilibrio, que pueden ser recorridos tanto en un sentido como en el opuesto.

Pero además, es también necesario que los efectos disipativos, tales como la viscosidad, rozamiento, inelasticidad, etc., estén ausentes, ya que solamente entonces se puede lograr que todo el trabajo hecho por el sistema durante la realización de un proceso pueda ser devuelto durante el proceso inverso.

Dado que es imposible satisfacer ambas condiciones, es evidente que un proceso reversible es, en definitiva, una abstracción. Utilizando la terminología de Haywood, solamente tienen existencia en el mundo idílico de la "Termoutopía". Sin embargo, es una abstracción de gran utilidad, ya que es precisamente con la ayuda de los procesos reversibles como los ingenieros son capaces de estudiar y predecir el comportamiento de las plantas y sistemas reales. Es, en este sentido, una hipótesis similar a las muchas que se hacen en Mecánica, como las de las masas puntuales, las poleas sin rozamiento, etc.

Para terminar, es conveniente recordar que en el análisis termodinámico de los procesos basta a veces considerar el sistema en cuestión, mientras que en otras ocasiones es necesario estudiar la evolución del sistema y del medio exterior con el que interacciona. Puede ocurrir que un proceso sea irreversible como consecuencia de que las irreversibilidades están presentes en el medio exterior, mientras que el sistema

experimenta un proceso reversible. Diremos entonces que las **irreversibilidades son externas**. Por el contrario, cuando esas irreversibilidades se presentan en el propio sistema, diremos que son **irreversibilidades internas**.

# *BIBLIOGRAFÍA.*

1. Haywood R.W., Equilibrium Thermodynamics for Engineers and Scientists, Capítulos 8 y 9, J. Wiley, 1.980

2. Zemansky M.W., Calor y Termodinámica, Cap. 8. Aguilar, 1.973.

3. Jones J.B. y Hawkins G.A., Engineering Thermodynamics, Cap. 7, Wiley 1.960.

4. Wark K., Thermodinámica, 4ª ed, Cap. 6, Mc Graw-Hill, 1.983.

5. Zemansky M.W. y Van Ness M.C., Termodinámica Técnica Fundamental, Cap. 9, Aguilar, 1.972.

6. Tejerina F., Termodinámica, tomo I, Cap 6, Paraninfo, 1.976.

# LECCIÓN X LA ENTROPÍA DE UN SISTEMA

## X.1 EL SEGUNDO TEOREMA DE CARNOT.

En la sección IX.7 hemos comparado entre sí máquinas reversibles que funcionan entre los mismos dos depósitos térmicos, habiendo llegado a la conclusión de que sus rendimientos térmicos son iguales. Ahora, la comparación se va a efectuar entre una máquina reversible y otra irreversible, es decir, una máquina en la que el proceso cíclico se realiza de forma irreversible.

En efecto, consideremos dos máquinas funcionando entre los focos de temperaturas $T_1$ y $T_2$. Una de ellas, máquina C, es reversible siendo $Q_1$, $Q_2$ y W los calores y trabajo intercambiados. La otra, máquina M, es irreversible y llamemos $Q'_1$, $Q'_2$ y W' los calores y trabajo intercambiados, véase figura 10.1. Para comparar directamente ambas máquinas las elegimos de modo que $Q_1$=$Q'_1$. Ya hemos visto que esta elección no supone ninguna limitación a nuestros razonamientos.

Supongamos que el rendimiento térmico $\eta'$ de M sea superior al rendimiento $\eta$ de C. Ello implicaría que W'>W y $|Q'_2| < |Q_2|$. Si invertimos el funcionamiento de la máquina C, los flujos de calor y trabajo será iguales y de signos cambiados. Pues bien, refiriéndonos al conjunto M+(-C) vemos que el resultado es un MP2, ya que transforma íntegramente el calor $|Q_2| - |Q'_2|$ en el trabajo W' - W, véase figura 10.2.

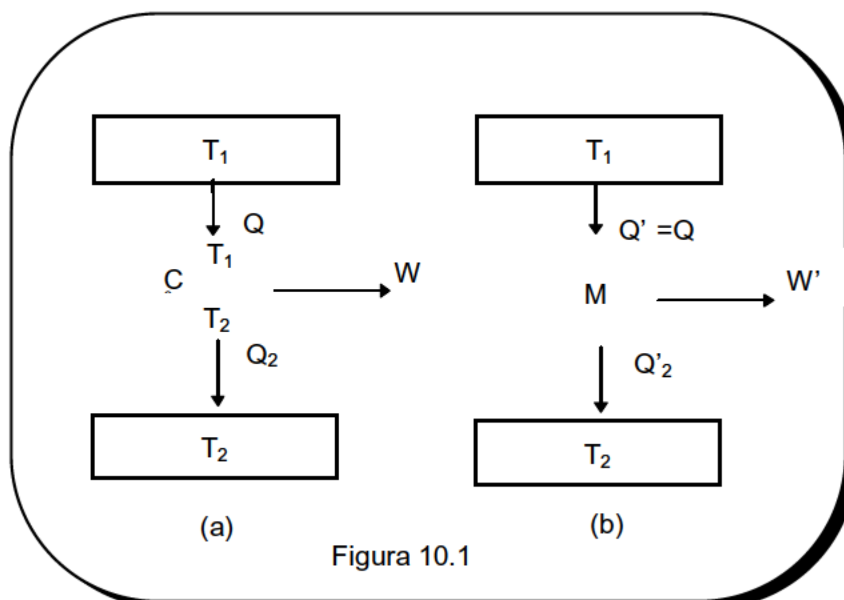


Figura 10.1

Puesto que esta situación es imposible, resulta que la hipótesis de partida es falsa y por lo tanto es imposible que $\eta' > \eta$.

Ahora bien, tampoco puede ocurrir que $\eta' = \eta$. En efecto, si así fuera al invertir el funcionamiento de la máquina C y considerar el conjunto M + (-C), tendríamos un proceso en el que todo (depósitos térmicos, agentes de transformación de ambas máquinas) vuelve a las condiciones iniciales. Pero ello solo es posible si el proceso es reversible y hemos dicho que la máquina M es irreversible.

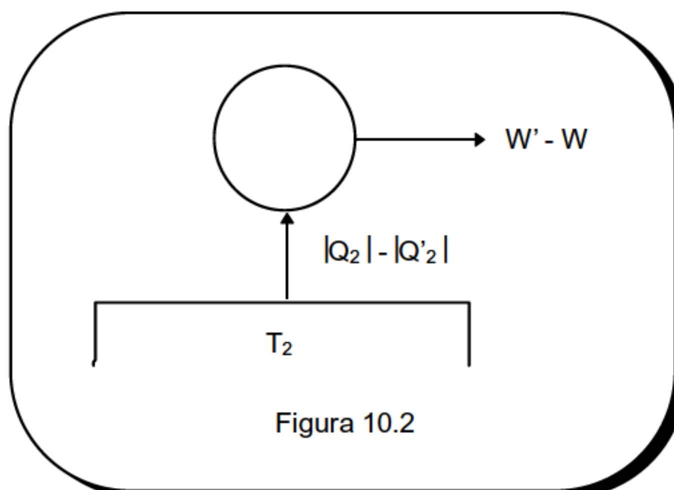



Figura 10.2

Teniendo en cuenta todo lo anterior, resulta obviamente que,

$$\eta' < \eta \tag{10.1}$$

Esta importante conclusión se suele conocer en los textos de Termodinámica como el **2º Teorema de Carnot**, enunciándose de la manera siguiente:

> ***Toda máquina térmica irreversible funcionando entre dos depósitos térmicos tiene un rendimiento menor que el de la máquina reversible funcionando entre esos mismos dos depósitos.***

Así pues, para una misma cantidad de calor extraído del foco caliente, la máquina reversible producirá más trabajo y por consiguiente, cederá menos calor al foco frío. Igualmente, para una misma cantidad de trabajo producido, la máquina irreversible tomará más calor del foco caliente que la reversible y por tanto, cederá más calor al foco frío. En definitiva, el rendimiento de Carnot es el valor límite que teóricamente se alcanzaría con la máquina reversible, de forma que el rendimiento térmico de una máquina real es inferior a ese valor límite.

Estas mismas consideraciones son aplicables, si en lugar de referirnos a máquinas funcionando en sentido directo, se tratase de máquinas frigoríficas o bombas de calor. En ese caso, para un mismo trabajo consumido, la máquina reversible extrae más calor del foco frío y cede, por tanto, más calor al caliente. Asimismo, para una misma cantidad de calor extraída del foco frío, el trabajo consumido es mayor en la máquina irreversible que en la reversible y mayor será, por consiguiente, el calor cedido al foco caliente. Si el calor cedido por la máquina irreversible fuera el mismo que el que absorbe cuando funciona en sentido directo, requeriría sin embargo más trabajo que el que produce cuando funciona como motor.

## X.2 ALGUNAS CONSECUENCIAS DE LOS DOS TEOREMAS DE CARNOT.

Con el fin de poner de relieve las importantes consecuencias para la Termodinámica Técnica de los denominados Teoremas de Carnot, vamos a hacer una serie de comentarios a la luz de ellos respecto a las características de los ciclos de dos máquinas térmicas a las que ya nos hemos referido, la máquina de vapor y la turbina de gas.

Hemos visto que en la transformación de calor en trabajo, el máximo rendimiento que se puede lograr viene impuesto por las temperaturas de los focos caliente y frío. Ese rendimiento, que sólo se puede alcanzar en la máquina reversible, es el rendimiento de Carnot

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

De acuerdo con esta expresión, es claro que el rendimiento es tanto mayor cuanto más alta es la temperatura del foco caliente y más baja la del foco frío.

En la máquina de vapor o en la turbina de gas, el foco caliente lo constituye los gases resultantes de la combustión, de forma que, en principio, el valor máximo de $T_1$ vendría determinado por la temperatura máxima que se pueda alcanzar en la combustión. Respecto al foco frío, la mínima temperatura disponible es la ambiental, pudiéndose utilizar bien el caudal de algún río, el aire atmosférico, etc. En definitiva, está ya fijado el máximo valor de $T_1$ y el mínimo de $T_2$.

Vamos en primer lugar a referirnos a la máquina de vapor. Una vez elegida el agua como agente de transformación y dado que el ciclo de Carnot entre esas temperaturas extremas es el de máximo rendimiento térmico, lo lógico sería como paso siguiente tratar de encontrar los dispositivos técnicos apropiados que permitan realizar todo lo más aproximadamente posible ese ciclo de Carnot, en una palabra, elegir el ciclo de Carnot como **ciclo de comparación**.

Sin embargo, existen razones de tipo práctico que aconsejan no utilizar el de Carnot como ciclo de comparación para la máquina de vapor. En primer lugar, no existen materiales que puedan soportar de modo continuo esa máxima temperatura que se puede alcanzar en la combustión, de forma que en lugar del ciclo de Carnot I de la figura 10.3, podría pensarse en elegir uno tal como el II.

Pero nuevamente, ése no sería un ciclo de comparación muy útil. En efecto, no existe ningún equipo en el que pueda realizarse, ni siquiera de forma aproximada, una expansión isoterma (o una compresión) tal y como la que se supone en el ciclo II. En teoría, esa expansión isoterma requeriría para su realización de una serie infinita de turbinas adiabáticas e intercambiadores calentadores intermedios. Así pues, desde un punto de vista práctico, el proceso es irrealizable.

Sin embargo, en la zona de vapor húmedo, una expansión o compresión isoterma es realizable, ya que en esa zona de estados las isotermas coinciden con las isobaras y un

proceso isóbaro de intercambio de calor se puede realizar idealmente en un intercambiador.

Las consideraciones anteriores nos llevan a la conclusión de que el mejor ciclo que se puede proponer para una máquina de vapor, es decir, su ciclo de comparación, es el de Rankine, ciclo III de la figura 10.3.

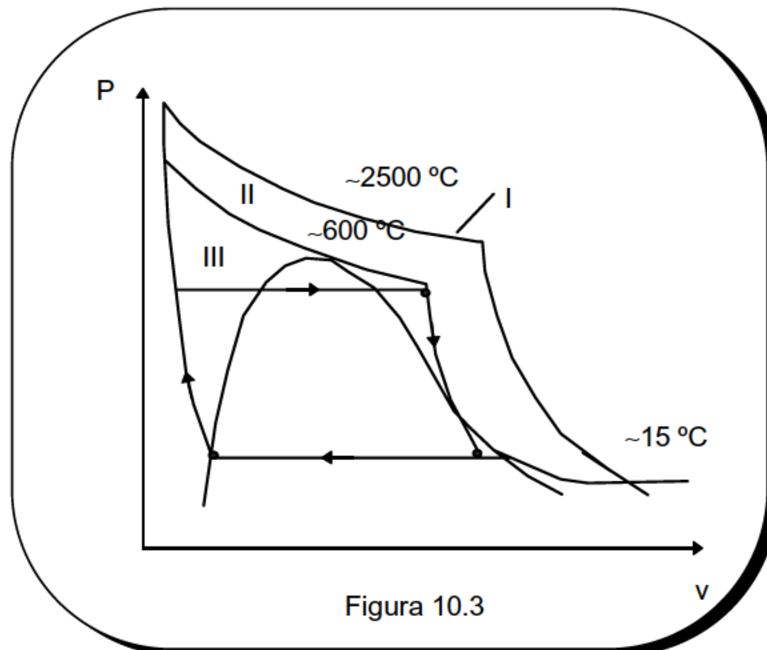



Figura 10.3

En este ciclo, el proceso de absorción de calor es isóbaro, y en él la temperatura va aumentando hasta llegar a la máxima permitida por los materiales. Indudablemente, esta disminución de la temperatura de la absorción de calor contribuye a la disminución del rendimiento. Por otra parte, la cesión de calor se realiza en la zona de vapor húmedo y puede, por tanto, efectuarse a temperatura constante. La compresión y expansión son adiabáticas, realizándose en la zona de líquido y vapor. Esta es precisamente la gran ventaja del ciclo de Rankine frente al de Joule, ya que al ser el trabajo de compresión muy pequeño, las irreversibilidades que estarán presentes en el proceso real van a afectar en pequeña medida.

El ciclo de comparación no es en realidad el ciclo de Rankine simple que hemos estudiado. Hay una serie de mejoras que se pueden introducir, como es el recalentamiento intermedio, o el precalentamiento mediante extracciones de la turbina, etc, que serán tratadas en las lecciones que corresponden a la Termodinámica Técnica.

Análogas consideraciones pueden hacerse respecto al ciclo de comparación de la turbina de gas. En lugar del ciclo de Carnot entre la máxima temperatura permisible y la temperatura ambiental, es necesario reemplazar los procesos de expansión y compresión isotermos por isóbaros. Surge así el ciclo de Joule, el III de la figura 10.4, cuyo rendimiento será menor que el de Carnot, ciclo II, ya que se disminuye la temperatura de absorción de calor y se aumenta la de cesión.

Tanto el ciclo de Rankine anteriormente considerado como el de Joule son ciclos de comparación, es decir, modelos. Los ciclos reales son interiormente irreversibles, de forma que en las plantas reales los rendimientos térmicos que se logran son inferiores a

los del ciclo de Rankine o de Joule que les sirvieron de modelo. Estos aspectos serán tratados en las lecciones correspondientes de la Termodinámica Técnica.

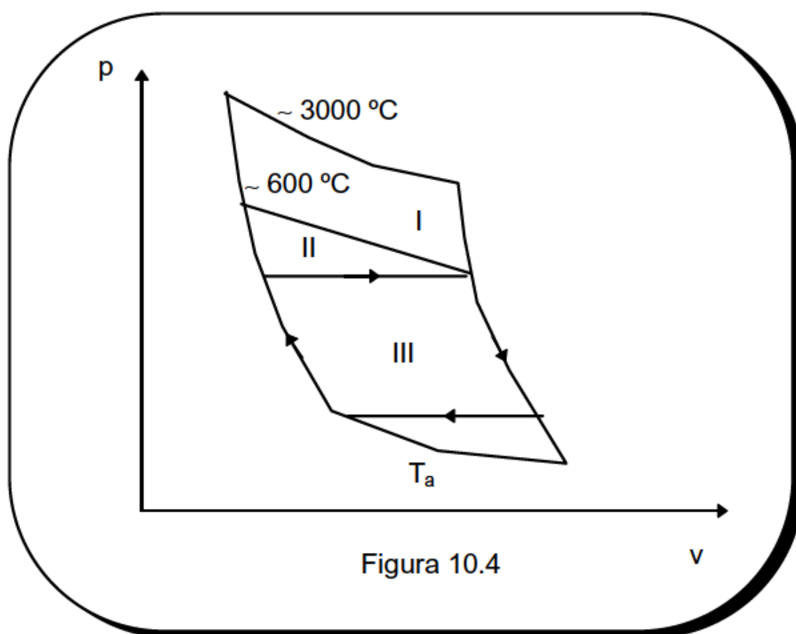



Figura 10.4

## X.3 PROCESOS NO CÍCLICOS.

Adelantábamos ya en lecciones anteriores que, el aspecto más importante de la irreversibilidad desde la óptica de un ingeniero, estriba en que implica siempre pérdida de oportunidades para producir trabajo, o lo que es lo mismo, en un aumento de la aportación del trabajo requerido respecto a si el proceso fuera ideal. Vamos a continuación a demostrar este hecho refiriéndonos a proceso no cíclicos.

En efecto, considerando sistemas cerrados que sólo pueden intercambiar calor con un depósito térmico vamos a demostrar a continuación lo siguiente:

> ***Dados dos estados de un sistema (cerrado) que solamente puede intercambiar calor con un depósito térmico, el trabajo que se obtiene para cualquier proceso reversible entre dichos estados es siempre el mismo. Por otra parte, para un proceso irreversible cualquiera entre esos mismos dos estados, el trabajo que se obtiene es siempre menor.***

Para demostrar esta proposición vamos a comprobar que si no fuera válida, entonces sería posible construir un MP2, incumpliendo así el Segundo Principio. En efecto, consideremos un sistema cerrado y dos estados de equilibrio, 1 y 2. Sea un depósito térmico de temperatura T tal que, si el sistema intercambia calor, sólo pude hacerlo con él, véase figura 10.5.

Llamamos R a un proceso reversible cualquiera entre dichos estados e I es un proceso irreversible, también entre dichos estados 1 y 2. Sea $W_{12}$ el trabajo total cedido por el sistema en el transcurso del proceso R y $W'_{12}$ el cedido en el proceso I, siendo $Q_{12}$ el calor cedido al sistema por el depósito térmico en R y análogamente $Q'_{12}$ en el transcurso de I.

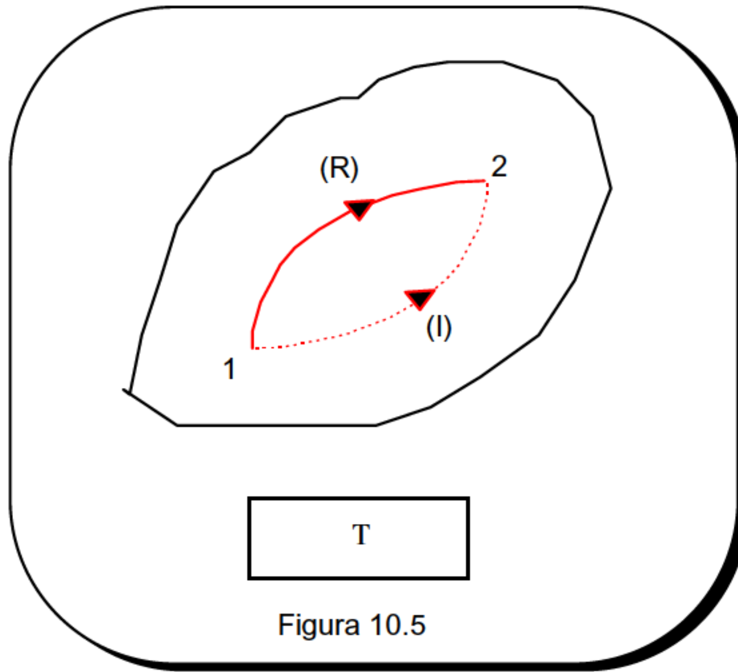



Figura 10.5

Siendo $\Delta E = E_2 - E_1$ la variación de energía experimentada por el sistema, haciendo un balance de energía en ambos procesos se tiene:

$$\text{Para R: } \Delta E = Q_{12} - W_{12} \tag{10.2}$$

$$\text{Para I: } \Delta E = Q'_{12} - W'_{12} \tag{10.3}$$

Dado que R es reversible ello significa que podemos encontrar un proceso, al que llamaremos (-R), que puede borrar todos los efectos producidos por R tanto en el sistema como en el medio exterior, incluido naturalmente el depósito térmico. En este proceso (-R), el sistema tomará del exterior un trabajo de magnitud igual a $W_{12}$ y cederá al depósito térmico una cantidad de calor de magnitud $Q_{12}$.

El proceso (-R) juntamente con el I hacen que el sistema experimente un proceso cíclico. Refiriéndonos a este proceso cíclico $1 \xrightarrow{(I)} 2 \xrightarrow{(-R)} 1$, se tiene,

$$Q'_{12} - Q_{12} = W'_{12} - W_{12} \tag{10.3}$$

Esta igualdad, que nace de la aplicación del Primer Principio al proceso cíclico considerado, puede satisfacerse siendo los dos miembros de la igualdad positivos, iguales a cero o negativos. Si ambos miembros fueren positivos, ello querría decir que en ese proceso cíclico el sistema recibe calor del depósito térmico, transformándolo íntegramente en trabajo.

Ello implicaría que nos encontramos con un MP2, lo cual va en contra del Segundo Principio. Por consiguiente,

$$W'_{12} \leq W_{12} \quad ; \quad Q'_{12} \leq Q_{12} \tag{10.4}$$

Si ambos términos de la igualdad fueran nulos, se habría descrito un proceso cíclico en el que el calor total y el trabajo total intercambiados son nulos. Ello equivaldría a que, tanto el sistema como el medio exterior, vuelven a las condiciones iniciales. Pero esto no puede ocurrir, ya que ésa es precisamente la característica de un proceso reversible, siendo así que el proceso cíclico que consideramos es irreversible, por serlo una parte de él.

Como consecuencia de todo esto se concluye que los dos términos de la igualdad son negativos y por consiguiente,

$$W'_{12} < W_{12} \quad ; \quad Q'_{12} < Q_{12} \tag{10.5}$$

Si en lugar de considerar los procesos I y R, los intercambiamos por dos procesos reversibles $R_1$ y $R_2$ entre dichos estados, las desigualdades (10.4) serían ahora:

$$(W_{12})_{R_1} \leq (W_{12})_{R_2} \quad ; \quad (Q_{12})_{R_1} \leq (Q_{12})_{R_2}$$

mientras que si fueran reemplazados por $R_2$ y $R_1$ respectivamente, se tendría igualmente,

$$(W_{12})_{R_2} \leq (W_{12})_{R_1} \quad ; \quad (Q_{12})_{R_2} \leq (Q_{12})_{R_1}$$

Dado que $R_1$ y $R_2$ son dos procesos reversibles cualesquiera entre los estados 1 y 2, podemos escribir,

$$(W_{12})_{R_1} = (W_{12})_{R_2} = \text{-------} = W_{12} \tag{10.6}$$

e igualmente,

$$(Q_{12})_{R_1} = (Q_{12})_{R_2} = \text{-------} = Q_{12}$$

Las expresiones (10.5) y (10.6) son la prueba de la validez de la proposición realizada. El valor del trabajo $W_{12}$ es claramente función de las propiedades del sistema en los estados 1 y 2, así como de la temperatura T del depósito térmico. En una lección posterior desarrollaremos esta idea.

De acuerdo con la desigualdad (10.5), el trabajo que se obtiene en un proceso irreversible es siempre menor que el que se obtendría en uno reversible y asimismo, el trabajo que se obtiene en todos los procesos reversibles es el mismo, para las condiciones descritas. Análogamente, esa desigualdad se puede interpretar diciendo que el trabajo que hay que suministrar para pasar al sistema del estado 1 al 2 es mayor (en valor absoluto) en un proceso irreversible que el que se requeriría para un proceso reversible y para todos éstos, ese trabajo es el mismo.

Para finalizar y según lo anteriormente expuesto, podemos decir que un sistema que efectúa un proceso cíclico intercambiando calor con un solo depósito térmico,

funcionará siempre de la forma que se muestra en la figura 10.6 (a), es decir, habrá un consumo de trabajo que será transformado en calor y cedido al depósito térmico. En el límite ideal, cuando el proceso es reversible y nos encontramos en el mundo de la Termoutopía, el calor y el trabajo intercambiados son nulos, de forma que la figura 10.6 (b) representa ese modo de operación. Por último, el modo de operación representado por la figura 10.6 (c) es imposible, ya que se trata del MP2 y según el Segundo Principio sabemos que es un dispositivo de construcción imposible.

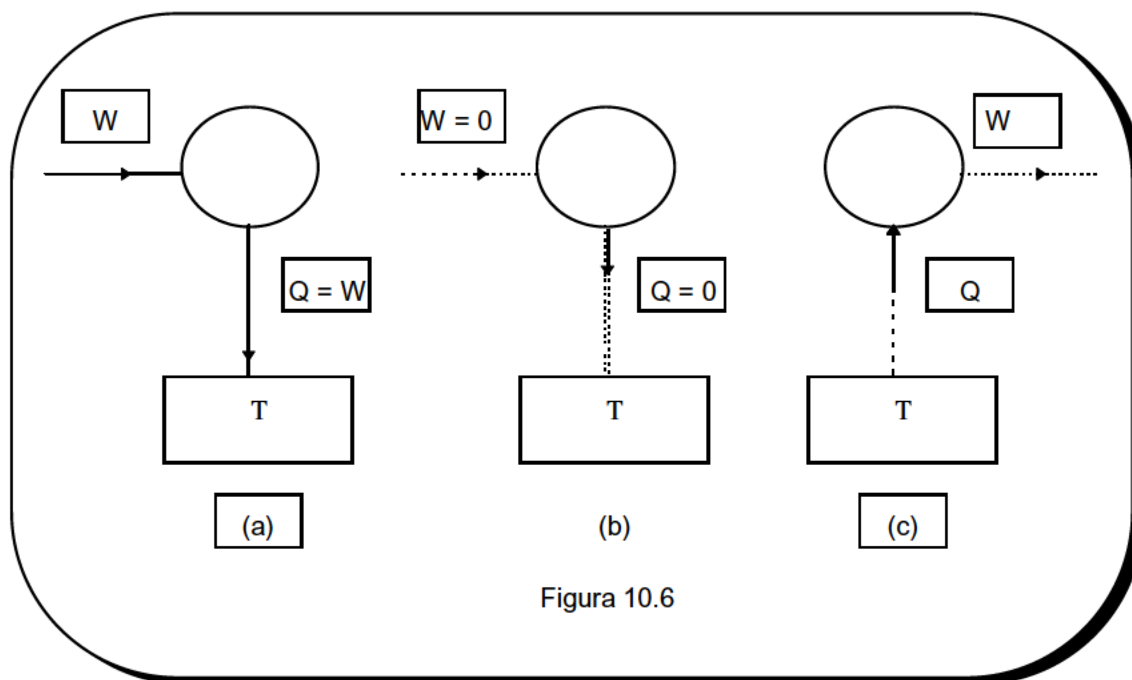



Figura 10.6

## X.4 DEFINICIÓN DE LA ENTROPÍA.

Una vez definida la temperatura termodinámica y estudiados los Teoremas de Carnot, estamos ya en condiciones de introducir el concepto de entropía, una variable termodinámica que desempeña un papel de gran importancia. Tal y como veremos a continuación, en la forma en que la entropía es definida en la Termodinámica Clásica, se presenta como una variable termodinámica a la que no es fácil asignarle una clara interpretación física. Esta interpretación solamente puede ser comprendida a la luz de la Termodinámica Estadística. A pesar de ello, conforme vayamos adentrándonos en la lección, se irá comprendiendo el enorme interés de su utilización.

Consideremos el sistema cerrado X de la figura 10.7. Supongamos que este sistema experimenta un proceso interiormente reversible (dentro del sistema no se producen irreversibilidades) entre el estado inicial 1 y el final 2, de forma que en el transcurso del mismo sólo intercambia calor con un cierto depósito térmico de temperatura $T_0$.

Si sólo están presentes el sistema y el depósito térmico $T_0$, para que el proceso sea exteriormente reversible deberá estar constituido por una adiabática reversible hasta la temperatura $T_0$, seguida de un proceso isotermo a esa temperatura $T_0$ y finalmente otro proceso adiabático reversible hasta alcanzar el estado final 2. En este caso, sólo es posible este proceso, ya que en cualquier otro que consideremos estarán presentes irreversibilidades.

No obstante para que el proceso sea totalmente reversible, es decir, para que no se produzcan irreversibilidades en la transmisión de calor, siendo diferentes las temperaturas del sistema y del depósito térmico, podemos también considerar que ese intercambio de calor se efectúa por intermedio de una máquina de Carnot, tal como nos muestra la figura 10.7. Conforme la temperatura T del sistema X va variando, asimismo irá variando la del agente de transformación de la máquina mientras intercambia calor con él, de forma que irá describiendo una serie de ciclos infinitesimales de Carnot. Según sea la temperatura del sistema respecto a la del depósito, puede funcionar como máquina térmica o bomba de calor. De cualquier forma, este hecho no influye para nada en las conclusiones que vamos a obtener a continuación.

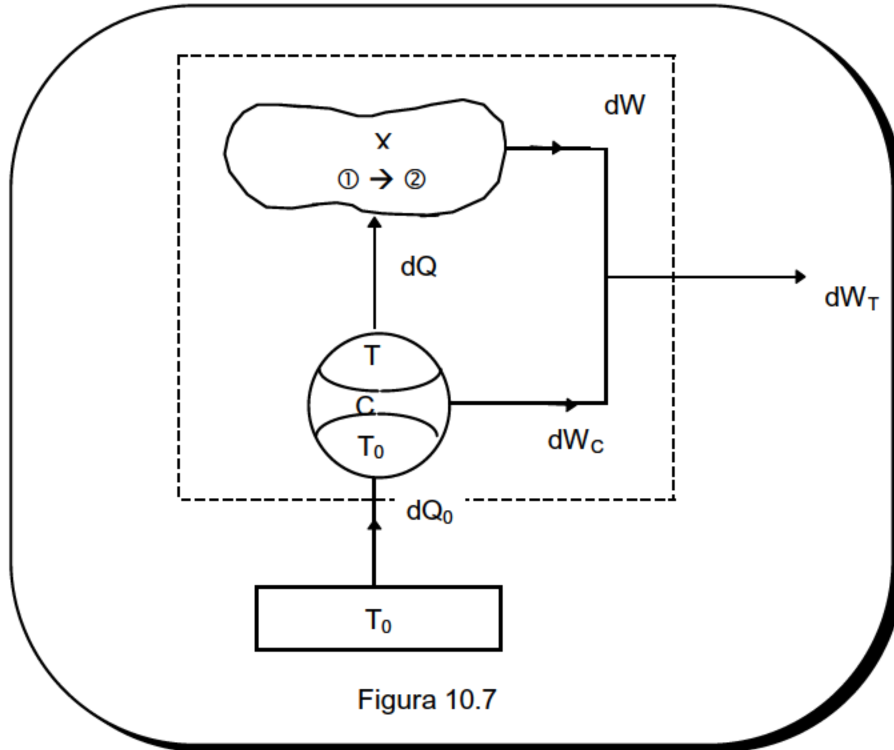



Figura 10.7

Considerando uno de esos ciclos infinitesimales que experimenta la máquina, cuando la temperatura del sistema es T, se tiene,

$$1 + \frac{dQ}{dQ_O} = 1 - \frac{T}{T_O}$$

es decir,

$$\frac{dQ}{T} + \frac{dQ_o}{T_O} = 0$$

Integrando para todo el proceso, resulta,

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = -\int_1^2 \frac{dQ_o}{T_o} = -\frac{\left.Q_o\right]_1^2}{T_O} \qquad (10.7)$$

Hemos estudiado anteriormente que, para un sistema tal como el X, que pasa de un estado inicial a un cierto estado final intercambiando calor con un sólo depósito térmico, el calor intercambiado es el mismo para todos los procesos reversibles que podamos considerar entre dichos estados.

Por consiguiente, la cantidad $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$ solamente depende del estado inicial y final, pero no del proceso reversible particular que se considere. Sabemos que a cada estado de equilibrio de un sistema le corresponde unos ciertos valores de las variables termodinámicas, de forma que cuando el sistema evoluciona de un estado a otro, la variación de las variables termodinámicas depende solamente de dichos estados, pero no de la sucesión de estados intermedios.

Por lo tanto, cualquier cantidad cuyo valor está fijado por los estados inicial y final y no depende de las peculiaridades del proceso, debe medir el cambio de valor de alguna variable termodinámica. Esto es precisamente lo que ocurre con la integral anterior, por lo que define la variación de alguna variable. A esta variable le denominamos **entropía** y la representamos por la letra S, de modo que:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \qquad (10.8)$$

Esta igualdad establece que, la variación de entropía de un sistema entre dos estados de equilibrio, se obtiene llevando al sistema a lo largo de un camino reversible cualquiera entre dichos estados e integrando a lo largo del camino el calor intercambiado dividido por la temperatura termodinámica del sistema en cada momento.

En definitiva, esta nueva variable termodinámica la podemos definir de la forma siguiente:

> ***Un sistema, que evoluciona según un proceso internamente reversible, intercambiando el calor dQ siendo su temperatura termodinámica T, experimenta una variación dS en su entropía tal que:***

$$dS = \frac{dQ}{T} \qquad (10.9)$$

### X.4.1 LA TEMPERATURA TERMODINÁMICA COMO FACTOR INTEGRANTE.

Vamos a hacer algunos comentarios acerca de la variable termodinámica anteriormente definida. Hemos ya estudiado que para un sistema con n variables independientes, el calor diferencial intercambiado en un proceso reversible tiene la forma general siguiente:

$$dQ \;=\; dE \;+\; \sum_n Y_i \; d\,X_i \qquad (10.10)$$

donde la energía E, las fuerzas generalizadas $Y_i$ y los desplazamientos generalizados $X_i$ son todos función de las variables independientes ($X_1$, $X_2$, ......... $X_n$). Así, en el caso de un sistema simple, en el que las variables independientes elegidas son, por ejemplo, (P, T), la ecuación anterior se simplificaría en la siguiente,

$$dQ = dU + PdV = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT$$

Esta ecuación es una forma diferencial lineal o expresión pfaffiana, del tipo,

$$dQ = N(P,T)\, dP + R(P,T)\, dT$$

De modo similar, es fácil comprobar que la (10.10) es una expresión pfaffiana de la forma siguiente,

$$dQ = \sum_n P_i \left( X_1, \ldots . X_n \right) d X_i$$

donde las funciones $P_i$ ($X_1$,.....$X_n$) son evaluados a partir de las relaciones ya conocidas E($X_1$,.....$X_n$), $Y_i$ ($X_1$,.....$X_n$) y $X_i$ ($X_1$,.....$X_n$).

En general, si calculamos la integral de línea dQ a lo largo de un camino cerrado, tanto si se trata de un ciclo de Carnot como de cualquier otro, el resultado obtenido es diferente de cero, es decir,

$$\int dQ = \int \sum_i P_i \left( X_1, \ldots . X_n \right) d X_i \neq 0$$

Sin embargo, cuando se divide la forma de Pfaff dQ por la temperatura termodinámica T, se obtiene otra expresión pfaffiana distinta. Puesto que T es una variable termodinámica, depende también de las variables independientes elegidas, de modo que la forma de Pfaff dQ/T tiene la forma general siguiente,

$$\frac{dQ}{T} = \sum_n \xi_i \left( X_1, \ldots . X_2 \right) d X_i \qquad (10.11)$$

donde,

$$\xi_i \left( X_1, \ldots . X_n \right) = \frac{P_i \left( X_1, \ldots . X_n \right)}{T \left( X_1, \ldots . X_n \right)} \qquad (10.12)$$

Esta nueva forma diferencial lineal así definida está asociada a un campo vectorial que es irrotacional. Esto se puede demostrar fácilmente, ya que si volvemos a considerar el sistema X de la figura 10.7 y suponemos que experimenta un proceso cíclico reversible, de manera similar a la (10.7), podemos igualmente escribir,

$$\oint \frac{dQ}{T} = -\frac{Q_o}{T_o}$$

Pues bien, esta nueva forma diferencial es integrable, de manera que para todo proceso cíclico, reversible, se satisface que,

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \qquad (10.13)$$

En definitiva, la función $T(X_1......X_2)$ transforma una diferencial imperfecta como es dQ en otra perfecta, dQ/T, es decir, T es el **factor integrante** de la forma de Pfaff dQ.

En el caso de un sistema de dos variables independientes, la forma diferencial lineal dQ admite siempre un factor integrante. Pero en general, las formas de Pfaff no tienen factores integrantes; de hecho, la existencia de uno es la excepción y no la regla. Sin embargo, hemos visto cómo T es el factor integrante de dQ, incluso para un sistema de n variables independientes, lo cual es una consecuencia del Segundo Principio. Pero es que, además de admitir un factor integrante, ese factor es para todos los sistemas precisamente la temperatura termodinámica, lo cual es también una consecuencia del Segundo Principio.

### X.4.2 CARACTERÍSTICAS DE LA VARIABLE ENTROPÍA.

Presentamos de manera esquemática una serie de propiedades que caracterizan a la variable entropía definida en X.3:

◊ La entropía es una variable termodinámica, de forma que solamente se define para estados de equilibrio. En un sistema en el que $(X_1.....X_n)$ son las variables independientes elegidas, $S=S\ (X_1,X_2,...X_n)$. Así en un sistema simple, S=S(P,T,N), etc.

◊ Es una variable **extensiva**, y por lo tanto proporcional a la masa del sistema.

De cualquier forma, para poner de manifiesto esta propiedad, consideremos un sistema termodinámico al que imaginariamente lo dividimos en los subsistemas I y II. Supongamos que cuando la temperatura del sistema es T, recibe el calor dQ, siendo $dQ_I$ la parte absorbida por I y $dQ_{II}$ la recibida por II.

La variación de entropía del sistema es:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

y la de cada subsistema,

$$dS_I = \frac{dQ_I}{T} \qquad \text{y} \qquad dS_{II} = \frac{dQ_{II}}{T}$$

Puesto que,

$$dS_I + dS_{II} = \frac{dQ_I + dQ_{II}}{T} = d\left(S_I + S_{II}\right) = dS$$

se tiene evidentemente que:

$$S_I + S_{II} = S$$

La entropía específica se obtiene dividiendo S por la masa. Así,

$$s = \frac{S}{m} \qquad \text{o bien} \qquad \bar{s} = \frac{S}{N}$$

En el S.I. la entropía se expresará en J/K y la entropía específica en J/(K.Kg) o J/(K.mol).

◊ En un proceso adiabático reversible, para cada etapa del proceso se verifica que dQ=0 y por consiguiente, dS=0. Así pues, en un proceso adiabático reversible la entropía del sistema permanece constante. Esta afirmación justifica el hecho de que se designen con el nombre de **isoentrópicos** a tal tipo de procesos.

◊ Un sistema aislado que experimenta un proceso reversible cumple igualmente la condición de que dQ=0 y por consiguiente dS=0, de modo que su entropía permanece constante.

Como ejemplo de sistema aislado consideremos un sistema que experimenta un proceso cíclico reversible, intercambiando calor con una serie de focos. El conjunto del sistema y los focos es aislado, de modo que la variación de entropía de los focos será igual y de signo contrario a la del sistema que realiza el ciclo, suponiendo naturalmente que el intercambio de calor se realiza reversiblemente.

Puesto que la variación de entropía del sistema que describe el ciclo es nula, pues vuelve a las condiciones iniciales, se cumplirá que,

$$\int \left(\frac{dQ}{T}\right)_{REV.} = 0$$

llamada igualdad de Claussius.

Si fueran dos depósitos térmicos de temperaturas T y To, es decir, se tratase de un ciclo de Carnot, la igualdad anterior se convierte en:

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q_o}{T_o} = 0$$

◊ En un proceso reversible, el calor intercambiado dQ puede escribirse según:

$$dQ = T\,dS$$

es decir, como el producto de una variable intensiva T por la diferencial perfecta de otra extensiva S. Evidentemente, esto no transforma a dQ en una diferencial perfecta, pero simplifica su expresión considerablemente, ya que en lugar de los (n+1) términos de la expresión (10.10), ahora aparece uno sólo.

Hemos pues encontrado la variable extensiva, S, cuyo producto con la temperatura tiene las dimensiones de la energía.

◊ Sustituyendo la expresión dQ según el Primer Principio en la definición de la entropía, se tiene,

$$dS = \frac{dE + \sum_n Y_i\ dX_i}{T} \tag{10.14}$$

En particular, para un sistema simple resulta,

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} \tag{10.15}$$

o bien:

$$dS = \frac{dH - V\,dP}{T} \tag{10.16}$$

La ecuación (10.15) podemos utilizarla para el cálculo de la variación de entropía entre dos estados 1 y 2 de un cierto sistema, figura 10.8. El camino reversible más sencillo para calcular las integrales consistirá en una isócora hasta el estado 1', seguida de una isodinámica hasta el estado final 2. Así.

$$S_2 - S_1 = \int_1^{1'} \frac{dU}{T} + \int_{1'}^{2} \frac{P}{T}\ d\,V$$

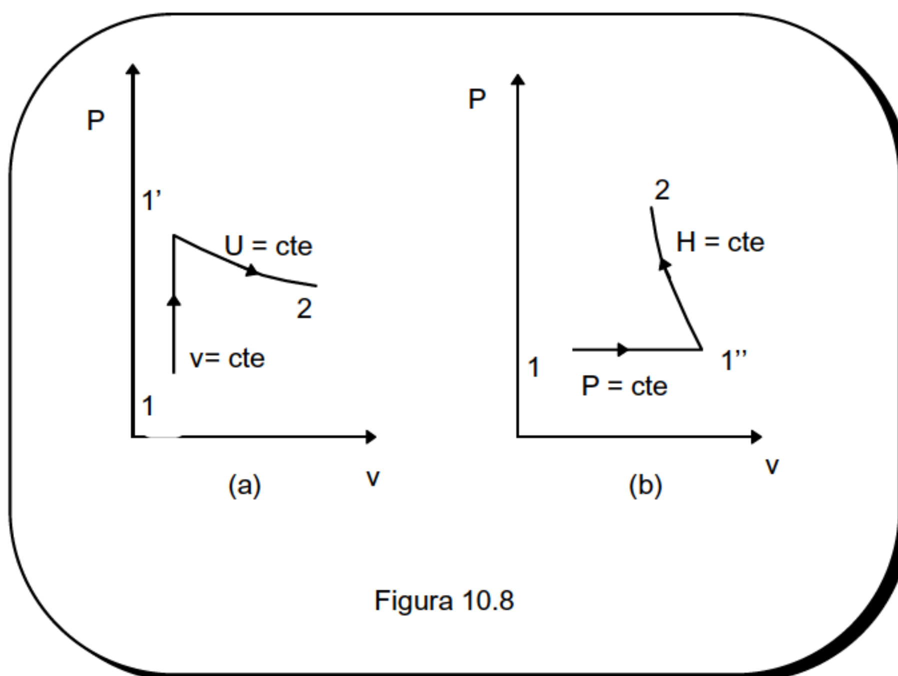



Figura 10.8

Utilizando la relación (10.16), se elegirá el camino que se muestra en la figura 10.8 (b), es decir, una isóbara seguida de la isoentálpica (sería equivalente, una isoentálpica seguida de una isóbara). Por tanto,

$$S_2 - S_1 = \int_1^{1''} \frac{dH}{T} - \int_{1''}^{2} \frac{V}{T} dP$$

◊ La entropía es un potencial y como ocurre con los potenciales, sólo es posible medir variaciones de entropía entre los diferentes estados de un sistema cerrado. Para asignar valores a las entropías en los distintos estados, sería necesario elegir un estado de referencia y asignar un cierto valor a su entropía. Esto es precisamente lo mismo que se hacía para la energía interna.

Sin embargo, existe el llamado Tercer Principio o Principio de Nernst que fija el origen de la entropía, de manera que el valor absoluto de la entropía se obtiene por aplicación de dicho Principio.

◊ La diferencia de entropía entre dos estados 1 y 2 se determina evaluando la integral (10.8), es decir, determinando en cada etapa del proceso reversible el calor intercambiado dQ y la temperatura termodinámica. Dados dos estados inicial y final de equilibrio, la variación de entropía del sistema es siempre la misma, independientemente de que el proceso sea reversible o irreversible.

Si el proceso es irreversible, para determinar esa diferencia de entropías bastará elegir cualquier proceso reversible auxiliar entre dichos estados y calcular la integral (10.8). En la práctica, se elegirá el camino más sencillo, es decir, aquél que permita un cálculo más rápido de la integral. Una vez obtenido su valor, los resultados serán tabulados.

◊ Está claro que la variación de entropía solamente se puede calcular entre dos estados de equilibrio y a lo largo de cualquier camino reversible que los una. Esto parece implicar que siempre puede ser definido un camino reversible cualquiera. Sin embargo, esa conclusión no es siempre válida. Por ejemplo, cuando una barra metálica se deforma hasta la rotura, es imposible definir un camino reversible entre el estado inicial, sin deformación, y el final. Por consiguiente, no puede ser medido ni calculado el cambio asociado a su entropía. Este es un ejemplo de algunas dificultades que pueden presentarse al tratar de aplicar la Termodinámica a cierto tipo de procesos.

## X.5 FLUJO DE ENTROPÍA.

Volvamos nuevamente a considerar el sistema cerrado X de la figura 10.7 y supongamos que experimenta un proceso infinitesimal, interiormente reversible, en el transcurso del cual intercambia el calor dQ, siendo T su temperatura. De acuerdo con su definición, la variación de entropía del sistema es:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Esta variación de entropía es indudablemente debida al flujo calorífico que intercambia el sistema a través de su superficie límite, que se encuentra a la temperatura T. Se puede pues interpretar que la entropía del sistema varía en dS como consecuencia de lo cual se denomina **flujo de entropía térmica**, de magnitud dQ/T. Dependiendo del signo dQ, es decir, de si el calor es absorbido o cedido, la entropía aumentará o disminuirá, según que ese flujo de entropía sea hacia el sistema o desde él.

Sabemos que la expresión anterior es válida únicamente cuando el proceso es interiormente reversible. Sin embargo, podríamos tratar de extender este concepto a aquellos procesos que no son internamente reversibles. Veremos que también en esas situaciones se trata de un concepto de gran utilidad. Para que el concepto de flujo de entropía sea aplicable en procesos internamente irreversibles, generalizamos su definición de la manera siguiente:

***Cuando un sistema intercambia el calor dQ a través de su superficie límite que se encuentra a la temperatura T, hay un flujo de entropía de valor dQ/T.***

Este concepto puede incluso aplicarse a aquellos sistemas que intercambian calor por distintas regiones de su superficie límite, encontrándose cada una de estas regiones a una diferente temperatura. Efectivamente, siempre que podamos identificar la temperatura de cada zona, podremos asociar a cada flujo calorífico su correspondiente flujo de entropía. Estrictamente, esto requeriría que en cada zona, la parte (macroscópica) del sistema correspondiente se encontrase en un estado estable durante la transferencia del calor, ya que la temperatura es una propiedad aplicable solamente en equilibrio.

En definitiva, la variación de entropía debida a esos diferentes intercambios de calor se obtendría en la forma siguiente:

$$\phi_S = \sum_i \int_1^2 \frac{dQ_i}{T_i} \tag{10.17}$$

donde el sumatorio se refiere a cada una de las zonas de la superficie donde hay intercambio de calor. Si la temperatura de esas zonas se mantuviera constante durante los intercambios, en ese caso,

$$\phi_S = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \tag{10.18}$$

## X.6 CREACIÓN DE ENTROPÍA.

Hemos visto que cuando un proceso es interiormente reversible, la variación de entropía del sistema es igual al flujo de entropía térmica intercambiada. Podemos decir que en estas circunstancias hay conservación de entropía en el sistema.

No obstante, vamos a ver a continuación que, cuando un proceso es interiormente irreversible, el aumento de entropía es siempre mayor que el flujo de entropía cedido al sistema, es decir, la irreversibilidad origina siempre creación de entropía. Por consiguiente, podremos escribir la desigualdad siguiente;

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

En efecto, consideremos nuevamente el sistema cerrado X de la figura 10.7 y supongamos un proceso interiormente irreversibles entre los estados 1 y 2. En el transcurso de ese proceso, el sistema sólo intercambia calor con el depósito $T_o$ y además, vamos a suponer que la transmisión de calor se realiza reversiblemente. El proceso considerado es pues irreversible, pero esas irreversibilidades son internas al sistema.

Suponemos, en primer lugar, que no existe ningún dispositivo adicional, de modo que el intercambio de calor se realiza directamente entre el sistema y el depósito térmico. Como hemos dicho que ese intercambio ha de ser reversible, ello significa que la temperatura del sistema mientras intercambia calor con el depósito, ha de ser también $T_o$.

Veíamos en X·2 que si comparamos un proceso irreversible con otro reversible entre los mismos estados, se verifica la desigualdad siguiente:

$$Q'_{12} < Q_{12} \tag{10.19}$$

de manera que el calor cedido al sistema por el depósito térmico es menor en el proceso irreversible que en el reversible. Análogamente, si esos calores fueran negativos, la desigualdad anterior se interpretaría diciendo que el calor suministrado por el sistema al depósito térmico es mayor (en valor absoluto) en el proceso irreversible que en el reversible.

Si dividimos los dos miembros de la desigualdad por $T_o$, se tiene,

$$\frac{Q'_{12}}{T_o} < \frac{Q_{12}}{T_o}$$

Ahora bien, $Q_{12}/T_o$ es precisamente la variación de entropía del sistema, $S_2$-$S_1$. En efecto, puesto que $Q_{12}$ es el calor intercambiado en el proceso reversible y $T_o$ es la temperatura de la superficie del sistema a través de la cual se intercambia ese calor, $Q_{12}/T_o$ es el flujo de entropía intercambiado. Por consiguiente, podemos escribir la desigualdad siguiente,

$$S_2 - S_1 > \frac{Q'_{12}}{T_o} \qquad (10.20)$$

Podríamos considerar otro proceso interiormente irreversible, en el que el intercambio reversible de calor se realizase por intermedio de una máquina de Carnot. En ese caso, la temperatura del sistema mientras intercambia calor con el depósito $T_o$ ya no es necesariamente $T_o$, pero sí ha de ser coincidente con la del agente de la máquina. A partir de la desigualdad (10.19), escribiríamos igualmente:

$$\int_1^2 \frac{dQ'}{T} < \int_1^2 \frac{dQ}{T} \qquad (10.21)$$

La segunda integral representa precisamente la variación de entropía del sistema, ya que es el flujo de entropía intercambiado en el proceso reversible entre 1 y 2. En definitiva, llegamos a la desigualdad siguiente:

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ'}{T} \qquad (10.22)$$

Tanto la desigualdad (10.20) como la (10.22) nos indican que, en un proceso interiormente irreversible, la variación de entropía del sistema es mayor que el flujo de entropía intercambiado.

Podemos transformar ambas desigualdades en igualdades incluyendo un término al que llamaremos **creación de entropía,** $S_C$, y que es intrínsecamente positivo. Así, la desigualdad (10.22) se convierte en la igualdad siguiente:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ'}{T} + S_c \qquad (10.23)$$

En definitiva, llegamos a la conclusión de que las irreversibilidades internas de un sistema originan una producción positiva de entropía. Esta variación de entropía es pues debida a los efectos disipativos, como viscosidad, rozamientos, etc., a los intercambios de calor internos en el sistema, a la difusión, etc, es decir, a todo lo que contribuye a las irreversibilidades mecánicas, térmicas y químicas.

De una manera general, definimos el término de creación de entropía de la forma siguiente:

> ***La creación de entropía, debida a las irreversibilidades dentro de un sistema, es aquella fracción de la variación de entropía que no puede ser asignada a los flujos de entropía, asociados a los intercambios de calor que tienen lugar a través de los límites del sistema.***

Así pues, en un proceso interiormente irreversible la variación de entropía del sistema es la suma de dos términos: el flujo de entropía y la creación. Considerando el caso general en que el intercambio de calor se produzca a través de distintas zonas de la superficie límite con temperatura distintas, se tiene:

$$\Delta S = \sum_i \int \frac{dQ_i}{T_i} + S_c = \phi_s + S_c \qquad (10.24)$$

Si esta igualdad la aplicásemos a un sistema que experimenta un proceso cíclico, puesto que $\Delta S = 0$, se tendrá,

$$\sum_i \int \frac{dQ_i}{T_i} - S_c = 0$$

donde $S_C$ representa la entropía producida en el sistema a lo largo del ciclo. Puesto que $S_C>0$, resulta evidentemente que,

$$\sum_i \int \frac{dQ_i}{T_i} < 0$$

Esta desigualdad conocida con el nombre de **desigualdad de Clausius**, se transforma en una igualdad en el límite en el que el proceso cíclico es reversible. Recuérdese que todas estas desigualdades han sido escritas en el supuesto de que se pueda definir la temperatura en las zonas del límite del sistema a través de las cuales se intercambia calor.

## X.7 AUMENTO DE ENTROPÍA DEL UNIVERSO.

En el caso de un sistema térmicamente aislado, no existe intercambio de calor a través de sus límites, de forma que el flujo de entropía es también nulo. Un sistema aislado es desde luego adiabático, por lo que según la (10.24) se tiene,

$$S_2 - S_1 = S_c > 0 \qquad (10.26)$$

Así pues, podemos afirmar que cuando un sistema aislado experimenta un proceso irreversible entre un estado estable inicial y otro final, su entropía aumenta. Este es el caso que se presenta cuando se elimina alguna ligadura del estado inicial del sistema aislado y éste experimenta un proceso de relajación. En el límite, cuando el proceso

fuera reversible, la producción de entropía sería nula y por consiguiente, la entropía del sistema se mantendría constante.

La afirmación anterior es conocida como el “Principio” del aumento de entropía, pero es obvio que no se trata mas que de otra forma de enunciar el Segundo Principio de la Termodinámica.

De acuerdo con (10.26), en todos los procesos reales que se realicen adiabáticamente, la entropía del sistema debe aumentar y nunca disminuir. Nótese que si el proceso no es adiabático, la entropía del sistema puede disminuir, por muy irreversible que sea el proceso, ya que el término debido al flujo de entropía puede ser negativo y de un valor absoluto mayor que el de creación.

Hasta este momento nos hemos venido refiriendo exclusivamente al sistema termodinámico que experimenta el proceso. Ahora bien, en general, cuando un sistema evoluciona interacciona con el medio exterior. Al conjunto que forman el sistema y el medio exterior le llamaremos **universo**, entendido naturalmente en un sentido restringido.

Es claro que el universo es un sistema aislado y por consiguiente, de acuerdo con (10.26) podemos escribir,

$$\Delta S_{un} = \Delta S + \Delta S_{m \cdot e} \geq 0 \qquad (10.27)$$

Es decir, en todo proceso irreversible, la entropía del universo aumenta, manteniéndose constante en el límite del proceso reversible. Evidentemente, la entropía del sistema puede aumentar o disminuir, siempre que esa disminución sea compensada sobremanera con el aumento de entropía del medio exterior, de forma que se satisfaga la desigualdad anterior. En el caso particular de que el sistema fuera aislado, entonces $\Delta S_{un}=\Delta S$, es decir, volvemos a la desigualdad (10.26).

Supongamos un sistema que evoluciona de un estado inicial 1 a otro final 2 por dos caminos distintos, uno reversible y el otro irreversible. La variación de entropía del sistema es en ambos casos la misma, ya que se trata de una variable termodinámica. Lo que es distinto para ambos procesos es la variación de entropía del medio exterior, ya que en el caso del proceso reversible se ha de cumplir $\Delta S+\Delta S_{m \cdot e}=0$, mientras que en el proceso irreversible $\Delta S+\Delta S_{m \cdot e}>0$. En definitiva, en un proceso cualquiera, la entropía de un sistema puede aumentar o disminuir, pero lo que siempre ha de ocurrir es que la suma $\Delta S+\Delta S_{m \cdot e}$ ha de ser como mínimo nula.

Todos los procesos naturales, que ocurren de modo espontáneo, son irreversibles, de modo que para ellos se satisface la desigualdad (10.27) y ese aumento de entropía del universo será tanto mayor cuando más irreversible sea el proceso. La entropía es una medida de la irreversibilidad, o si se quiere, de la espontaneidad de un proceso.

En este sentido, la entropía es precisamente la magnitud que satisface la necesidad, de la que hablábamos al iniciar el estudio del Segundo Principio, de disponer de un indicador que señale cual es el sentido permitido y cual el prohibido en la realización de un proceso. Efectivamente, el sentido permitido es aquél para el que $\Delta S_{un}>0$,

verificándose para el proceso reversible que $\Delta S_{un}=0$. Un proceso cuya realización supondría que $\Delta S_{un}<0$ es, pues, un proceso imposible.

## X.8 EQUIVALENCIA ENTRE LAS DIFERENTES FORMULACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO.

Demostramos en IX.4.1. la equivalencia entre los dos enunciados tradicionales del Segundo Principio, el de Carnot-Kelvin y el de Clausius. En esta lección hemos obtenido un nuevo enunciado del Segundo Principio, que se resume en la desigualdad (10.27). Vamos a demostrar que este enunciado es equivalente a los anteriores y para ello procederemos como lo hicimos al demostrar la equivalencia entre los enunciados de Carnot-Kelvin y Clausius, es decir, demostraremos que si no se cumple el enunciado de Carnot-Kelvin tampoco se satisface la desigualdad $\Delta S_{un} \geq 0$ y a la inversa, e igualmente para el de Clausius.

Consideremos una máquina que no satisface el Segundo Principio según el enunciado de Carnot-Kelvin y veamos qué consecuencias se derivan de ello. Tal máquina sería un MP2, tal como el que se muestra en la figura 10.9. El conjunto formado por el depósito térmico, el agente de transformación y el sistema que recibe el trabajo constituyen un sistema aislado.

Por definición, un depósito de trabajo tiene una entropía constante, ya que tanto el flujo de entropía como la creación son nulos necesariamente. En el estudio de las máquinas térmicas y con el fin de no trasladar la cuestión de las irreversibilidades a sistemas que son ajenos a la propia máquina, suponemos que tanto el sistema que recibe el trabajo en el caso de una máquina directa, como el que lo suministra en una máquina frigorífica, son depósitos de trabajo. Resulta entonces que para la máquina de la figura 10.9 se verifica que,

$$\Delta S_{un} = -\frac{Q_1}{T_1} < 0$$

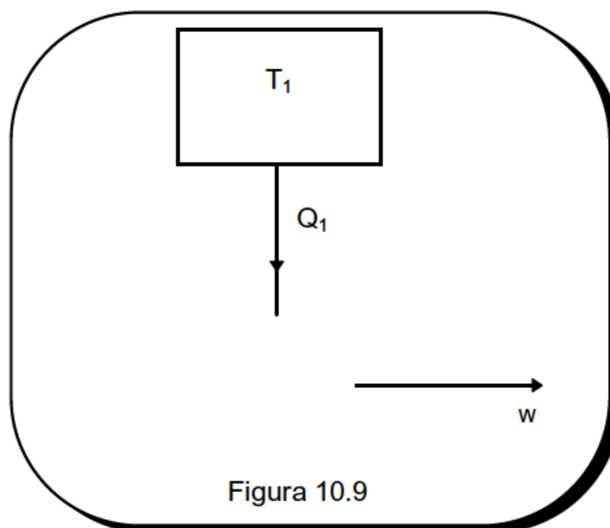



Figura 10.9

es decir, si no se cumple el enunciado de Carnot-Kelvin, tampoco se satisface la condición de que la entropía de un sistema aislado tiene necesariamente que aumentar. Recíprocamente, si no se cumpliera la condición $\Delta S_{un} > 0$, podríamos imaginar una máquina tal como la de la figura 10.9, incumpliéndose así el enunciado de Carnot-Kelvin.

Supongamos ahora una máquina que no satisface el enunciado de Clausius, tal como la de la figura 10.10. La variación de entropía del universo para esta máquina será la suma de las variaciones de entropía de los dos depósitos térmicos y la del agente de transformación, que evidentemente es nula. Por consiguiente,

$$\Delta S_{un} = \frac{|Q_1|}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} = |Q_1| \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1 \; T_2} \right)$$

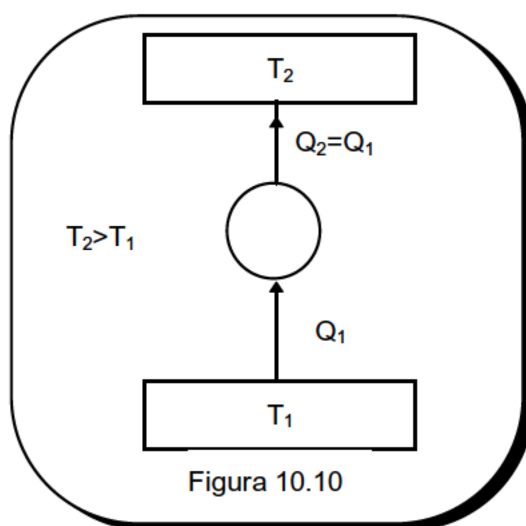


Figura 10.10

y puesto que $T_1 < T_2$, resulta $\Delta S_{un} < 0$. Del mismo modo, si no se cumpliera la condición $\Delta S_{un} \geq 0$, podríamos suponer una máquina que violara el enunciado de Clausius.

## X.9 BALANCES DE ENTROPÍA EN ALGUNOS PROCESOS PARTICULARES.

Considerábamos en la lección IX una serie de situaciones en las que se ponía de manifiesto la falta de información que supone la sola aplicación del Primer Principio. Sin embargo, definida ya la entropía, disponemos de una valiosa herramienta que nos permita identificar cual es el sentido natural, espontáneo, de los procesos y cual sería el prohibido.

Pues bien, vamos ahora a volver a algunas de esas situaciones que comentábamos en IX.1 y sobre ellas efectuaremos los correspondientes balances de entropía, comprobando cómo el proceso espontáneo da lugar efectivamente a un aumento de entropía, en tanto que la realización del proceso en sentido inverso sería imposible, ya que implicaría la disminución de la entropía de un sistema aislado.

⇒ **Transmisión de calor a través de una barra conductora**.

Supongamos dos cuerpos I y II de temperaturas $T_1$ y $T_2$, siendo $T_1>T_2$, que los ponemos en contacto térmico a través de una barra conductora. Con fines del análisis, suponemos que el calor se transmite longitudinalmente a lo largo del eje de la barra, siendo la velocidad de transmisión de calor constante e igual a $\dot{Q}$. Inicialmente vamos a considerar que los dos cuerpos se comportan como dos depósitos térmicos, de modo que no se producen irreversibilidades en su interior, ver figura 10.11.

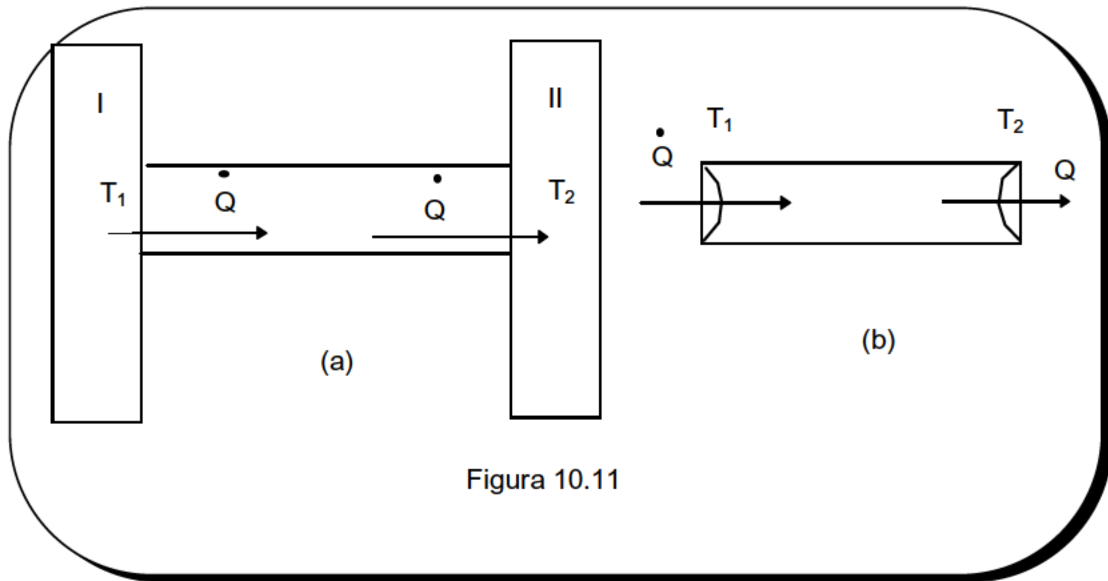



Figura 10.11

El conjunto de la barra y los dos depósitos térmicos constituyen un sistema aislado, de forma que efectuando un balance de entropía referido a la unidad de tiempo resulta,

$$\dot{S}_{un} = \dot{S}_I + \dot{S}_{II} + \dot{S}_b$$

Las variaciones de entropía por unidad de tiempo $\dot{S}_I$ y $\dot{S}_{II}$ son debidas únicamente al flujo de entropía, como consecuencia del calor intercambiado, es decir,

$$\dot{S}_I = -\frac{\left|\dot{Q}\right|}{T_1} \qquad ; \qquad \dot{S}_{II} = \frac{\left|\dot{Q}\right|}{T_2}$$

Puesto que consideramos una situación estacionaria, el estado de la barra no varía, de manera que la velocidad de variación de su entropía es nula, $\dot{S}_b = 0$. Por consiguiente,

$$\dot{S}_{un} = \left|\dot{Q}\right| \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1\ T_2}\right) \qquad (10.28)$$

La transmisión de calor con un salto finito de temperatura es pues un proceso irreversible y en él se crea entropía. La expresión (10.28) nos dice que esta producción de entropía es proporcional a la cantidad de calor intercambiada y a la diferencia de temperaturas entre el foco caliente y frío.

Además, y ésta es una conclusión no tan evidente como las anteriores, para una misma diferencia de temperatura, cuanto más bajo sea el nivel térmico la producción de entropía es mayor. Este resultado nos indica que habrá que prestar una especial atención a los procesos de transmisión de calor a baja temperatura, como ocurre en la técnica frigorífica.

El calor se transmite espontáneamente de mayor a menor temperatura. Efectivamente, si supusiéramos que el sentido de intercambio de calor fuera del cuerpo II al I, obtendríamos una expresión para $\dot{S}_{un}$ con un valor negativo y ello contradice el Segundo Principio. Si la temperatura de los dos depósitos fuera la misma, o difirieran en un infinitésimo, la transmisión de calor sería reversible, ya que efectivamente en ese caso,

$$\dot{S}_{un} = \left|\dot{Q}\right| \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T + dT}\right)$$

que sería nula, despreciando infinitésimos de primer orden.

Volviendo nuevamente a la (10.28), podemos formularnos la siguiente pregunta ¿dónde tiene lugar esa producción de entropía?. La respuesta es obviamente en la barra, ya que es la única región de todo el sistema donde se producen irreversibilidades. Efectivamente, si efectuamos un balance de entropía en la barra, puesto que la temperatura en sus extremos es $T_1$ y $T_2$, ver figura 10.11b, el flujo de entropía intercambiado es $\frac{\left|\dot{Q}\right|}{T_1} - \frac{\left|\dot{Q}\right|}{T_2}$, de manera que,

$$\dot{S}_b = \dot{S}_{c,b} + \frac{\left|\dot{Q}\right|}{T_1} - \frac{\left|\dot{Q}\right|}{T_2} = 0$$

y por consiguiente,

$$\dot{S}_{c,b} = \dot{S}_{un}$$

Por último, vamos a referirnos a una situación más general, en la que los cuerpos I y II, aunque mantienen sus temperaturas constantes, ya no se comportan como depósitos

térmicos, de manera que se producen en ellos irreversibilidades internas como consecuencia de ese calor intercambiado. Para facilitar el análisis, suponemos como anteriormente que la velocidad de transmisión de calor $\dot{Q}$ no depende del tiempo y que el calor sólo se transmite a lo largo del eje de la barra.

La velocidad de variación de entropía en el sistema I es,

$$\dot{S}_I = -\frac{|\dot{Q}|}{T_1} + \dot{S}_{C,I}$$

y en el II,

$$\dot{S}_{II} = -\frac{|\dot{Q}|}{T_2} + \dot{S}_{C,II}$$

Para la barra, la velocidad de variación de su entropía es nula, de forma que,

$$\dot{S}_b = \frac{|\dot{Q}|}{T_1} - \frac{|\dot{Q}|}{T_2} + \dot{S}_{C,b} = 0$$

La suma de estos tres términos representa el aumento de entropía del universo por unidad de tiempo, que efectivamente coincide con la suma de las creaciones de entropía en cada uno de los subsistemas,

$$\dot{S}_{un} = \dot{S}_I + \dot{S}_{II} + \dot{S}_b = \dot{S}_{C,I} + \dot{S}_{C,II} + \dot{S}_{C,b}$$

⇒ **Expansión al vacío de un gas.**

Supongamos dos depósitos de paredes adiabáticas, conectados a través de una tubería y una válvula de apertura y cierre. Inicialmente la válvula está cerrada y uno de los depósitos contiene un cierto gas, en tanto que en el otro se ha hecho el vacío, ver figura 10.12 a. Se abre la válvula y el gas se expansiona, alcanzándose finalmente un estado de equilibrio.

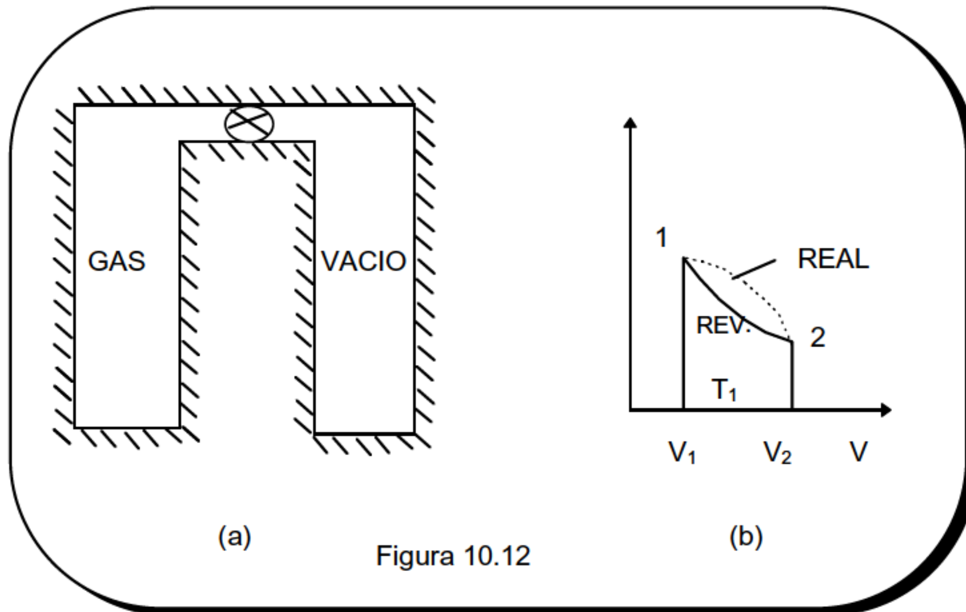


Figura 10.12

Puesto que el calor y el trabajo intercambiados durante el proceso son nulos, se tiene que $\Delta$ U=0. Supongamos que podemos aplicar el modelo de gas ideal. De acuerdo con el resultado anterior, la temperatura inicial coincide con la final (ésta es precisamente la conclusión de los experimentos de Joule que describíamos en la lección VIII).

Vamos ahora a valorar la variación de entropía del gas entre su estado inicial 1 y final 2. Aunque el proceso de expansión haya sido irreversible, para calcular esa variación de entropía nos basta considerar un proceso reversible cualquiera entre esos dos estados. Dado que la temperatura final es igual a la inicial, el proceso más simple es uno isotermo, ver figura 18.6 b. Según (10.8), la variación de entropía a lo largo de este proceso es,

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{Q_{12}}{T_1}$$

Puesto que en una isoterma de un gas ideal se tiene que,

$$Q_{12} = W_{12} = N R T_1 \ln (V_2 / V_1)$$

resulta,

$$\Delta S = N R \ln (V_2 / V_1)$$

El sistema gas es aislado, de modo que,

$$\Delta S_{un} = \Delta S = S_C = NR \ln (V_2 / V_1) > 0$$

que evidentemente es positiva. Podríamos considerar el proceso inverso, en el que espontáneamente el gas abandona el depósito de la derecha para volver a recuperar su estado inicial en el depósito de la izquierda. Pero un proceso tal supondría la disminución de entropía de un sistema aislado y ello contradice el Segundo Principio, de forma que es imposible.

⇒ **Rueda de álabes en rotación en el seno de un fluido**.

Sea un depósito de paredes adiabáticas que contiene un cierto fluido. Sumergida en el depósito existe una rueda de álabes en rotación. Para facilitar el análisis, suponemos que el trabajo que la rueda de álabes cede al fluido se debe al descenso de nivel de un peso, transmitiéndose esta energía mecánica a través de un sistema de poleas y mecanismos perfectos, figura 10.13.

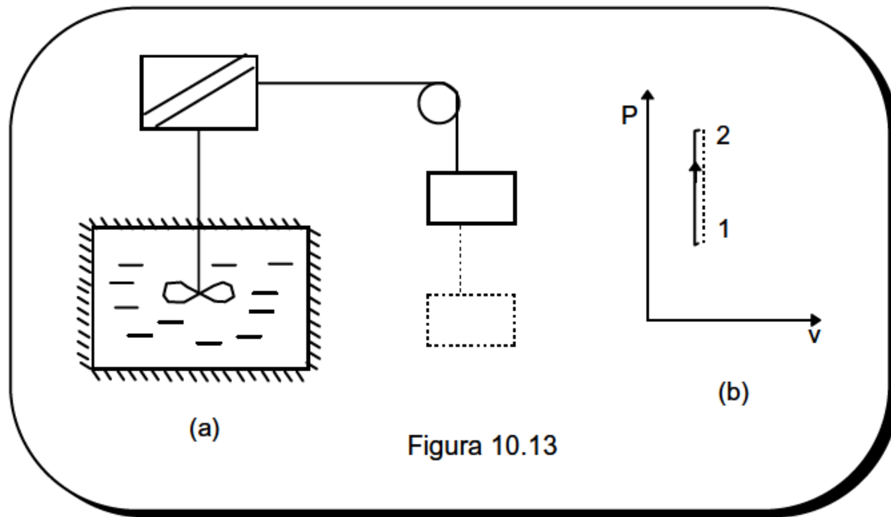


Figura 10.13

La rueda actúa durante un cierto tiempo, de modo que el fluido pasa del estado inicial 1 al final 2. Evidentemente, el proceso es irreversible, pero para el cálculo de la variación de entropía del fluido bastará considerar un proceso reversible cualquiera que pase por dichos estados.

Puesto que 1 y 2 se encuentran sobre la misma isócora, lo más sencillo es elegir un proceso reversible isócoro, ver figura 10.13 b. Suponiendo que el calor específico del fluido no varía en ese intervalo de temperatura, la variación de entropía es:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m\,c_v}{T}\,dT = mc_v \quad \ln\,(T_2\,/\,T)_1$$

Evidentemente, la variación de entropía del peso y de todos los mecanismos es nula, ya que hemos supuesto que son perfectos. En definitiva,

$$\Delta S_{un} = \Delta S = S_C = mc_v \ln(\,T_2\,/\,T_1)$$

que evidentemente es positiva, ya que $T_2 > T_1$. El proceso inverso, según el cual el fluido iría disminuyendo su temperatura, transformando su energía interna en energía de rotación en los álabes y finalmente en energía gravitatoria en el peso, es irrealizable, ya

que en un proceso tal habría una disminución de entropía de un sistema aislado, lo que contradice el Segundo Principio.

⇒ **Reacción de combustión**.

Supongamos un recipiente rígido y de paredes adiabáticas que contiene una mezcla de $H_2$ y $O_2$ a una cierta presión $P_1$ y temperatura $T_1$. Mediante la aportación de la energía insignificante de una chispa, el sistema experimenta una brusca reacción de combustión, una explosión, alcanzándose un estado final formado por vapor de agua en unas condiciones $P_2$ y $T_2$.

Puesto que en el transcurso de la combustión no hay intercambio de calor ni de trabajo con el exterior, la energía final será igual a la inicial. Si valorásemos la entropía del vapor y la comparásemos con la del sistema $H_2$ + $O_2$ en las condiciones iniciales, resultaría que,

$$S_{H_2O}\left(P_2, T_2\right) - S_{H_2+O_2}\left(P_1, T_1\right) > 0$$

Puesto que el sistema es aislado, podemos escribir,

$$\Delta S_{un} = S_C = S_{H_2O}\left(P_2, T_2\right) - S_{H_2+O_2}\left(P_1, T_1\right)$$

El proceso en sentido inverso, es decir, la descomposición espontánea del vapor en $H_2$ y $O_2$ con la consiguiente disminución de la presión y temperatura es un proceso imposible, ya que implicaría la disminución de entropía de un sistema aislado. En las lecciones correspondientes a la Termodinámica Química se estudia el cálculo de la variación de entropía de un sistema que experimenta una modificación en su composición.

⇒ **Máquina térmica reversible e irreversible**.

Para finalizar esta serie de ejemplos vamos a efectuar el balance de entropía en dos máquinas térmicas, una reversible C y la irreversible M. Para poder compararlas, consideramos que en ambas el calor absorbido por ciclo es el mismo y que funcionan entre los mismos dos depósitos de calor, figura 10.14. Así, pues, las irreversibilidades de la máquina M se producen en el agente de transformación que describe el ciclo y en los intercambio de calor con los depósitos térmicos, pero no en ellos.

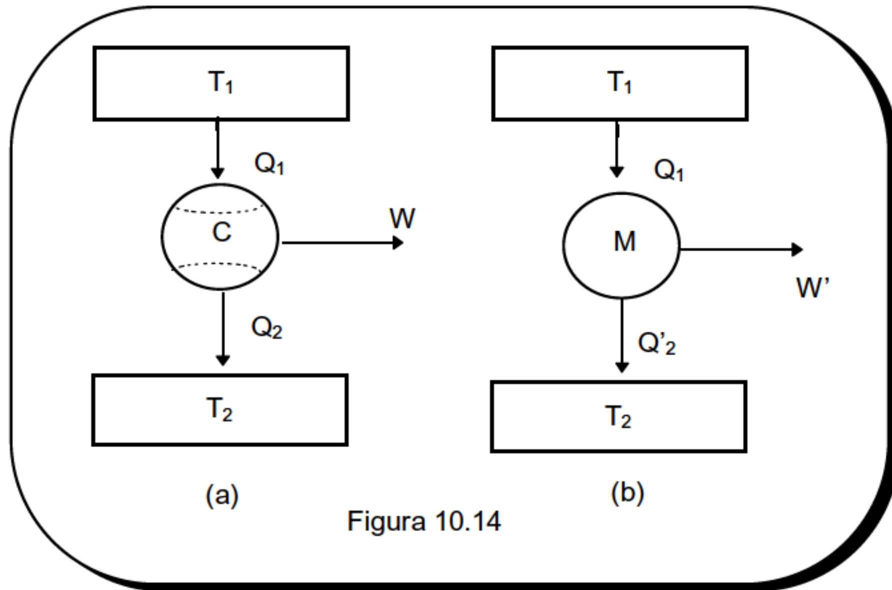



Figura 10.14

Haciendo un balance de entropía en la máquina reversible C, se tiene,

$$\Delta S_{un} = \Delta S_{FC} + \Delta S_{FF} = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2}$$

de forma que, de acuerdo con (9.12), $\Delta S_{un}$=0. Por el contrario, en la máquina irreversible,

$$\Delta S_{un} = \Delta S_{FC} + \Delta S'_{FF} = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{|Q'_2|}{T_2} > 0$$

y esta variación de entropía es positiva, siendo efectivamente, $|Q'_2| > |Q_2|$.

En la máquina reversible, el trabajo obtenido es:

$$W = Q_1 + Q_2 = Q_1 - T_2 \ \Delta S_{FF} = Q_1 + T_2 \ \Delta S_{FC}$$

mientras que en la irreversible,

$$W' = Q_1 + Q'_2 = Q_1 - T_2 \ \Delta S'_{FF}$$

Por consiguiente, la diferencia entre estos trabajos es,

$$W - W' = T_2 \left(\Delta S_{FC} + \Delta S'_{FF}\right) = T_2 \ \Delta S_{un}$$

y análogamente,

$$|Q'_2| - |Q_2| = T_2 \ \Delta S_{un}$$

La relación entre el rendimiento térmico de ambas máquinas resulta,

$$\eta' = \frac{W'}{Q_1} = \eta - \frac{(W - W')}{Q_1} = \eta - \frac{(T_2 \ \Delta S_{un})}{Q_1} \tag{10.29}$$

Según el 2º Teorema de Carnot, sabemos que el rendimiento térmico de una máquina irreversible es menor que el de la reversible entre los mismos depósitos térmicos. Pero con la definición de la entropía podemos ya cuantificar esa diferencia, tal y como nos muestra la expresión (10.29).

Como era de esperar, cuanto más irreversible es una máquina, es decir, cuanto mayor es la producción de entropía en ella, menor es su rendimiento térmico, en definitiva, esa conversión de energía calorífica en mecánica se realiza con peor eficiencia. Además la fórmula (10.29) nos muestra también la influencia de la temperatura del foco frío, ya que cuanto más alta sea $T_2$ mayor es el efecto de las irreversibilidades.

La entropía proporciona, pues, una manera muy simple de valorar las pérdidas del trabajo obtenido (o el exceso de trabajo a suministrar) como consecuencia de las irreversibilidades. Este importante aspecto será estudiado con todo detalle en una lección posterior, cuando abordemos el estudio de la exergía.

# *BIBLIOGRAFÍA.*

1. Shames I.M., Mechanics of Fluids, Mc Graw-Hill, 1.962

2. Slattery J.C., Momentum, Energy and Mass Transfer in Continua, Mc Graw-Hill, 1.972.

3. Truesdell C., Essays in the History of Mechanics, Springer-Virlag. 1.968.

4. Sisson L.E. y Pitts D.R., Elements of Transport Phenomena, Mc. Graw-Hill, 1.972.

5. Bird R.B., Stewart W.E. y Lightfoot E.N., Transport Phenomena, J. Wiley, 1.970.

6. Ziegler H., An Introduction to Thermomechanics, North-Holland, 1.983.

7. Thompson Ph. A., Comprensible-fluid Dynamics, Mc Graw-Hill, 1.972.

# LECCIÓN XI RELACIONES TERMODINÁMICAS QUE SE DERIVAN DEL PRIMER Y SEGUNDO PRINCIPIOS

## XI.1 ECUACIÓN FUNDAMENTAL ENERGÉTICA.

Combinando el Primer y Segundo Principios, se obtiene para un sistema generalizado la relación siguiente

$$Td\,S = d\,E + \sum_{n} Y_i dX_i \qquad (11.1)$$

donde Yi son las fuerzas generalizadas y dXi representa la variación de los desplazamientos generalizados correspondientes.

Esta ecuación fue obtenida para el caso particular de un proceso reversible, pero dado que es una expresión que liga a variables termodinámicas, se trata en realidad de una expresión general, que relaciona las variables de dos estados de equilibrio infinitamente próximos.

Vamos ahora a particularizar esta ecuación para el caso de un sistema simple, una sustancia pura en una sola fase, teniendo presente que si el sistema fuera una sal paramagnética, una barra sometida a una tensión en el límite elástico, una pila electroquímica, etc, la ecuación sería la misma, modificando los símbolos correspondientes a las fuerzas y desplazamientos generalizados. Para un tal sistema simple, y refiriendo la ecuación por unidad de masa o mol, se tiene

$$d\,u = Tds - Pdv \qquad (11.2)$$

La ecuación anterior pone claramente de manifiesto que debe existir alguna relación entre las derivadas de la energía interna con la presión y la temperatura, ya que du es una diferencial perfecta. Además deben también satisfacerse las condiciones de integrabilidad y esto conduce a una relación que tiene que cumplirse entre las derivadas de T y P. Estas conclusiones fueron expuestas originariamente por J.C. Maxwell, quien obtuvo las ecuaciones que expresan de forma explícita tales relaciones y por ello se denominan **relaciones de Maxwell**.

Un examen detenido de la (11.2) nos indica que si expresamos la energía interna como función de la entropía y el volumen específico, es decir

$$u = u(s, v) \tag{11.3}$$

su diferencial total sería,

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv \tag{11.4}$$

Puesto que (11.2) y (11.4) representan la misma diferencial total, es obvio que los coeficientes respectivos de ds y dv deben ser idénticos. Esto nos conduce a las dos relaciones siguientes

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T(s, v)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P(s, v) \tag{11.5}$$

y la condición de integrabilidad da origen a la relación de Maxwell siguiente

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v \tag{11.6}$$

Estas relaciones deben ser satisfechas por todas las sustancias, en cualquier estado. La existencia de una sustancia que no cumpliera alguna de ellas iría en contra del Segundo Principio, de forma que sería entonces posible utilizar tal sustancia como agente de transformación en un MP2 (C).

Si fuera posible conocer la ecuación (11.3) para una cierta sustancia, por ejemplo, mediante ajuste de datos experimentales a una cierta función, en ese caso, mediante las ecuaciones (11.5) podríamos determinar las funciones T(s,v) y P(s,v). Asímismo, eliminando la entropía de entre ambas se obtendría una relación del tipo

$$\phi(P, v, T) = 0$$

esto es, la ecuación térmica de estado. Sería igualmente posible obtener la entalpía de la sustancia

$$h(s, v) = u(s, v) + p(s, v)\, v$$

y por diferenciación, se determinaría el calor específico,

$$c_v = \frac{(\partial u / \partial s)_v}{(\partial^2 u / \partial s^2)_v}$$

De manera similar, aunque un poco más complicada, se obtendría $c_p$ y cualquier otro coeficiente energético.

En definitiva, la ecuación (11.3) permite determinar todas las variables termodinámicas que han sido consideradas para describir el estado de un sistema. Proporciona pues, un conocimiento exhaustivo del sistema, por lo que se trata de una **ecuación de estado fundamental**. Cuando para describir un sistema se utiliza esta ecuación fundamental, se dice que se está empleando la representación energética.

Existen, sin embargo, serias dificultades que impiden hacer un uso práctico de las posibilidades de esta ecuación fundamental. La más importante de ellas radica en que la entropía no puede ser controlada ni medida directamente en el laboratorio. En efecto, para poder controlarla y mantener su valor constante durante un experimento, sería necesario disponer de un dispositivo adiabático, en el que además se pudiese asegurar que el proceso estudiado es reversible. Para medirla directamente, sería necesario medir flujos de calor y los correspondientes cambios de temperatura en ese proceso reversible. Es evidente, pues, que el "entropímetro" no existe.

En definitiva, el hecho de que $u = u(s,v)$ sea una ecuación fundamental es sólo de una utilidad relativa. No obstante, se trata de un concepto importante, por las consecuencias que de él se derivan.

## XI.2 OTRAS ECUACIONES DE ESTADO FUNDAMENTALES. LOS POTENCIALES TERMODINÁMICOS.

La cuestión que inmediatamente se plantea es la de si la anterior es la única ecuación fundamental, o por el contrario, si es posible obtener ecuaciones fundamentales distintas en función de otras variables independientes también denominadas **variables canónicas**. Efectivamente existen otras ecuaciones fundamentales, que como se puede comprobar se obtienen a partir de ésta mediante la técnica de las transformadas de Legendre. Para un estudio detallado de estas cuestiones consúltese la bibliografía.

Por ahora nos basta considerar que si en la ecuación (11.2) reemplazamos la energía interna por la entalpía, resulta

$$dh = Tds + vdP \qquad (11.7)$$

Expresando la entalpía en función de las variables s y P, su diferencial total es:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P ds + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s dP$$

de forma que identificando coeficientes, podemos escribir,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T(s, P)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s = v\,(s, P) \qquad (11.8)$$

e imponiendo la condición de integrabilidad, resulta la relación de Maxwell siguiente:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P \qquad (11.9)$$

Finalmente, vamos a definir dos variables termodinámicas que desempeñan un papel muy importante en la Termodinámica de los Sistemas Multicomponentes, en particular en el estudio del equilibrio de fases y en el equilibrio químico. Una de ellas se denomina **energía libre** o **potencial de Helmholtz** y la representamos por el símbolo F, siendo

$$F = U - TS \qquad (11.10)$$

La otra es la **entalpía libre** o **potencial de Gibbs**, G, siendo:

$$G = H - TS \qquad (11.11)$$

Se trata de dos variables extensivas, siendo sus variables específicas correspondientes,

$$f = u - Ts \qquad ; \qquad g = h - Ts$$

Si en la ecuación (11.2) reemplazamos u por f, según la definición anterior resulta:

$$df = -Pdv - sdT \qquad (11.12)$$

de forma que considerando como variables independientes $v$ y $T$, se tiene,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -P(v,T) \quad ; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V = -s(v,T) \qquad (11.13)$$

y de la condición de integrabilidad,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$$

(11.14)

Por último, utilizando el potencial de Gibbs, resulta:

$$dg = vdP - sdT \qquad (11.15)$$

de forma que,

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v\,(P,T) \quad ; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s\,(P,T) \qquad (11.16)$$

verificándose la relación de Maxwell siguiente,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \qquad (11.17)$$

## XI.3 ALGUNAS RELACIONES TERMODINÁMICAS DE INTERÉS.

Las ecuaciones precedentes son válidas para una sustancia pura o un sistema de composición constante y están referidas a la unidad de masa (o por mol). A partir de ellas, se van a obtener una serie de relaciones que van después a ser utilizadas en el cálculo de variables termodinámicas.

⇒ **Variables independientes T y v.**

Vamos a elegir en primer lugar como variables independientes T y v. A partir de (11.2), dividiendo por dT y restringiendo este resultado para v constante, se obtiene

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

y teniendo en cuenta la definición del calor específico $c_v$, $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ , resulta:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} \qquad (11.18)$$

La derivada de la entropía respecto al volumen a temperatura constante viene reflejada por la relación de Maxwell (11.14) anteriormente obtenida. Refiriéndonos ahora a la energía interna, su derivada respecto del volumen se obtiene de la ecuación diferencial (11.2), resultando

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - P$$

y sustituyendo $(\partial s / \partial v)_T$ según la relación de Maxwell (11.14), se obtiene:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \qquad (11.19)$$

expresión que establece la conexión entre las ecuaciones térmica y energética y a la que nos hemos referido en lecciones anteriores.

Utilizando este resultado en la ecuación (8.16) que establece la relación que liga los calores específicos $c_p$ y $c_v$, se obtiene finalmente esa relación en función del coeficiente térmico de dilatación $\alpha$ y del de compresibilidad interna $k_T$, resultando,

$$c_p - c_v = T\, v\, \frac{\alpha^2}{k_T} \qquad (11.20)$$

En el miembro de la derecha de esta igualdad aparecen cantidades que se obtienen todas ellas a partir de la ecuación térmica de estado. Puesto que $\alpha$ está elevado al cuadrado, T y v son intrínsecamente positivos y $k_T$ es necesariamente también positivo (se demuestra que ésta es una de las condiciones que debe satisfacer el estado de equilibrio de un sistema para que sea estable), resulta que $c_p$ es siempre mayor, o como mínimo, igual a $c_v$.

La igualdad entre los calores específicos se satisface cuando $\alpha$ se anula. Para la mayoría de las sustancias esto ocurre en las proximidades del cero absoluto. Sin embargo, en el caso particular del agua, a la presión de 1 atm. el valor de $\alpha$ se anula a una temperatura muy próxima a los 4ºC, de modo que en esas condiciones los valores de $c_p$ y $c_v$ también se igualan.

Por último, vamos a obtener una relación que permite obtener la variación de $c_v$ con el volumen. A partir de (11.18) e imponiendo la condición de igualdad de las derivadas cruzadas,

$$\frac{\partial}{\partial v}\left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v\right]_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T\right]_v = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\right]_v = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v$$

resulta finalmente,

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v \tag{11.21}$$

⇒ **Variables independientes T y P.**

Es el par de variables más frecuentemente escogido, dado que son las magnitudes que se pueden medir con más facilidad. De acuerdo con su definición, sabemos que,

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$$

Otra expresión para $c_p$ se obtiene a partir de (11.7) al dividir por dT y restringiendo el resultado para P constante. Así, resulta,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P$$

de forma que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{c_p}{T} \tag{11.22}$$

Por otra parte, la variación de la entropía respecto de la presión se puede expresar teniendo en cuenta la relación de Maxwell (11.17). La correspondiente derivada de la entalpía respecto a la presión se encuentra a partir de (11.7), al dividir la ecuación por dP y restringiéndola para T constante, con el resultado,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T + v$$

de forma que combinándola con la (11.7), se obtiene,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{11.23}$$

Si se desea además una expresión que refleje la dependencia de la energía interna respecto de la presión, a partir de la relación que liga u y h, resulta finalmente,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T - v$$

y sustituyendo $(\partial h / \partial P)_T$ y $(\partial v / \partial P)_T$ según las ecuaciones (11.23) y (4.12) se tiene:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = (k_T P - \beta T)v \qquad (11.24)$$

Por último, es de interés encontrar una expresión que permita valorar la dependencia de $c_p$ con la presión. A partir de (11.23) y teniendo presente la igualdad de derivadas cruzadas,

$$\frac{\partial}{\partial P}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p\right]_T = \left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T\right]_P = \frac{\partial}{\partial T}\left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]_P$$

resulta finalmente,

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P \qquad (11.25)$$

⇒ **<u>Variables independientes P y *v*.</u>**

Las relaciones que se obtengan con estas dos variables elegidas como independientes presentan menor interés. A partir de (11.2) se obtiene

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v = \frac{c_v k_T}{T\alpha} \qquad (11.26)$$

e igualmente,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P = \frac{1}{T}\left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P\right] = \frac{1}{T}\left[P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p\right]\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{c_p}{Tv\alpha} \qquad (11.27)$$

Aunque podría llevarse a cabo un trabajo completo para derivar las diversas relaciones, sólo se han obtenido algunas que tienen un interés especial y que van a ser después ampliamente utilizadas. En la sección siguiente, presentamos dos métodos distintos que permiten encontrar de forma rápida esas relaciones existentes entre las diversas derivadas.

## XI.4 MÉTODOS DE REDUCCIÓN DE DERIVADAS EN SISTEMAS SIMPLES.

En las aplicaciones prácticas de la Termodinámica, frecuentemente el objetivo es evaluar una derivada parcial. Así cuando, por ejemplo, se desea conocer la variación de temperatura necesaria para mantener el volumen constante al producirse una pequeña variación de la presión, es necesario conocer la derivada $(\partial T / \partial P)_v$ ya que esa variación de temperatura es:

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP$$

Para los sistemas a los que nos referimos, esto es, sustancias puras cuya masa permanece constante, nuestro interés se centra en las 8 variables termodinámicas siguientes:

$$P, v, T, s, u, h, f, g$$

pudiéndose elegir como variables independientes cualquier par del conjunto de 28 pares posibles. El número de derivadas parciales primeras que se pueden formar con esas 8 variables es el número de variaciones de 8 elementos tomados de tres en tres, es decir $V_{8,3} = 336$, pero teniendo en cuenta la relación de igualdad entre una derivada y su inversa, solamente consideraremos la mitad de ese número, esto es, 168.

Es de esperar que un número tan elevado de derivadas satisfaga un gran número de relaciones. De hecho, tal y como se demuestra fácilmente, **todas estas derivadas pueden expresarse en función de un conjunto básico constituido por tres derivadas**. Generalmente, se elige como conjunto base el formado por $c_p$, $\alpha$ y $k_T$.

### XI.4.1 MÉTODO DE LAS NORMAS.

Vamos a presentar un método sencillo, basado en la utilización de las relaciones de Maxwell, que reduce la manipulación formal de las derivadas a un simple recetario.

Consideramos una derivada parcial cualquiera, tal como $(\partial T / \partial P)_s, (\partial P / \partial v)_g$, etc. Se trata de expresar estas derivadas en función del conjunto de derivadas elegido como base, esto es, $\alpha$, $k_T$ y $c_p$. Siendo x, y, z tres variables cualesquiera, se demuestra en cálculo que entre esas tres variables se satisfacen las relaciones siguientes:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \qquad (11.28)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial \omega}\right)_z / \left(\frac{\partial y}{\partial \omega}\right)_z \qquad (11.29)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x / \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \qquad (11.30)$$

donde $\omega$ es una variable intermedia cualquiera.

Utilizando estas relaciones, la técnica que ahora exponemos y que se basa en una serie de reglas, consiste en las siguientes etapas:

1. Si en la derivada aparece u, h, f ó g, hay que llevar esas variables a los numeradores de las respectivas derivadas y a continuación eliminarlas, mediante la relación (11.2), (11,7), (11.12) y (11.15) respectivamente. Si en la expresión resultante se mantiene alguna de esas variables como restricción, se utiliza la condición (11.30) para introducirla en las derivadas, y posteriormente eliminar la variable indeseada mediante aplicación de la relación fundamental apropiada.

Ejemplo: En la derivada $(\partial P / \partial u)_g$ eliminar u y g:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial u}\right)_g = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_g\right]^{-1} = \qquad \text{(según 11.28)}$$

$$= \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_g - P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_g\right]^{-1} = \qquad \text{(según 11.29)}$$

$$= \left[-T \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_s / \left(\frac{\partial g}{\partial s}\right)_p + P\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_v / \left(\frac{\partial g}{\partial v}\right)_p\right]^{-1} = \qquad \text{(según 11.30)}$$

$$= \left[-T \frac{-s(\partial T / \partial P)_s + v}{-s(\partial T / \partial s)_P} + P \quad \frac{-s(\partial T / \partial P)_v + v}{-s(\partial T / \partial v)_P}\right]^{-1} \qquad \text{(según 11.15)}$$

2. Al llegar a este punto, hemos eliminado de las derivadas la presencia de u, h, g y f. A continuación, es necesario eliminar la entropía. Para ello, llevaremos la entropía a los numeradores de todas las derivadas, bien utilizando (11.28) o cuando aparece como

restricción haciendo uso de (11.30). Se eliminan después las derivadas de la entropía que aparezcan en las relaciones de Maxwell mediante aplicación de tales relaciones y a continuación, sus derivadas respecto a la temperatura, utilizando las relaciones (11.18) y (11.22) anteriormente obtenidas.

De esta forma se suprime la entropía de las derivadas, apareciendo solamente las variables v, P y T.

Ejemplo: Eliminar la entropía en la derivada $\left(\partial T/\partial P\right)_s$.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \qquad \text{(según 11.30)}$$

$$= \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \Big/ \frac{c_p}{T} = \qquad \text{(según 11.22)}$$

$$= T v \alpha \; / c_p \qquad \text{(según 11.13)}$$

3. El paso siguiente consiste en llevar el volumen al numerador, de forma que la derivada resultante se pueda expresar en función de $\alpha$ y $k_T$ . Finalmente, mediante la relación (11.20) se elimina $c_v$, y así se consigue finalmente expresar la derivada inicial en función de $c_p$, $\alpha$, $k_T$.

Ejemplo:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{k_T}{\alpha} \qquad \text{(según 11.29)}$$

## XI.4.2 MÉTODO DE LOS JACOBIANOS.

Un método alternativo y más general para la manipulación de las derivadas está basado en las propiedades matemáticas de los **jacobianos**. A partir de la igualdad (11.2), resulta obvio que en un proceso cíclico reversible se cumple que,

$$\int T ds = \int P dv$$

de forma que el área encerrada por la línea que representa el proceso en un diagrama (P,v) es la misma que en un diagrama (T,s). De acuerdo con la propiedad 3) de los jacobianos, estudiada en el ANEXO C, podemos decir que el jacobiano de la transformación (P,v) $\rightarrow$ (T,s) es constante e igual a la unidad, es decir,

$$\frac{\partial\left(P,v\right)}{\partial\left(T,s\right)} = \frac{\partial\left(T,s\right)}{\partial\left(P,v\right)} = 1$$

Utilizando la propiedad 2), podemos igualmente escribir que,

$$\frac{\partial\left(P, v\right)}{\partial\left(x, y\right)} = \frac{\partial\left(T, s\right)}{\partial\left(x, y\right)}$$

donde x, y son un par de variables arbitrarias. A partir de esta igualdad y mediante una adecuada elección del par de variables (x,y), se puede obtener un gran número de relaciones termodinámicas.

Ejemplo: Expresar $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s$ en función de $c_p$, $\alpha$ y $K_T$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \frac{\partial\left(T, s\right)}{\partial\left(P, s\right)} = \qquad \text{(según propiedad 2)}$$

$$\frac{\partial\left(T, s\right)}{\partial\left(P, T\right)} \Big/ \frac{\partial\left(P, s\right)}{\partial\left(P, T\right)} = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \qquad \text{(según propiedad 2)}$$

$$= \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \Big/ \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{Tv\alpha}{c_p} \qquad \text{(según 11.17 y 11.22)}$$

# *BIBLIOGRAFIA*

1. Sala, J.M., Jiménez F., Termodinámica de Sistemas Multicomponentes, ETS de II Bilbao, 1.994.

2. Lacalle, J.M., Turet, J., Nieto, R., Termodinámica, ETS II Madrid, 1.991.

3. Klotz-Rosenberg, Chemical Thermodynamics, The Benjamin-Cummings, 1.986.

4. Prausnitz-Lichtenthalter - Azevedo, Molecular Thermodynamics of Fluid - Phase Equilibria, Prentice-Hall, 1.986.

5. Zemansky M.W., Dittman R.H., Calor y Termodinámica, 5º ed. Mc Graw-Hill, 1984.

# LECCIÓN XII CÁLCULO DE VARIABLES TERMODINÁMICAS

## XII.1 INTRODUCCIÓN.

Utilizando las relaciones termodinámicas obtenidas, vamos a estudiar la forma de calcular el valor de la entalpía, energía interna, entropía etc. de una sustancia pura en un cierto estado de equilibrio, elegido un estado de referencia arbitrario y conocidos ciertos datos termodinámicos del sistema. Utilizaremos como variables independientes un par cualquiera del conjunto de tres variables P, T y v, aunque el par de variables más interesante es P, y T ya que son las que se pueden medir más fácilmente.

Teniendo en cuenta la ecuación diferencial (11.2) es lógico pensar que las expresiones más sencillas para el cálculo de la energía interna se obtendrán en función de la variable canónica v, sustituyendo la segunda variable canónica por T. Igualmente, con respecto a la entalpía, teniendo en cuenta (11.7) resulta que las variables más adecuadas serán P y T.

Respecto a la entropía, tal y como hemos dicho en la lección X, se trata de una variable termodinámica que no puede controlarse ni medirse directamente, de forma que no existe un instrumento de medida que se llame entropímetro. Sólo puede determinarse mediante cálculo, valiéndose para ello de las relaciones que deduce la Termodinámica y utilizando valores conocidos de otras variables.

De la misma forma que para la entalpía o la energía interna, lo que interesa es conocer las variaciones experimentadas por la entropía en los diversos procesos. Así, aun cuando el Tercer Principio atribuye un valor nulo a la entropía en el límite del cero absoluto, las tablas y diagramas termodinámicos se construyen asignando un valor arbitrario a la entropía de un cierto estado, que ha sido también elegido de forma arbitraria.

## XII.2 CÁLCULO DE LA VARIACIÓN DE ENTALPÍA.

Consideremos un sistema que se encuentra en un estado de equilibrio cualquiera (P,T). Sea $0(P_o, T_o)$ un estado de referencia arbitrario, en el que la entalpía vale también arbitrariamente $h_o$. Para calcular la entalpía en el estado dado, consideraremos un proceso cuasiestático auxiliar cualquiera entre el estado de referencia elegido y el estado dado y calcularemos la variación de la variable termodinámica entalpía a lo largo de dicho proceso.

El camino auxiliar elegido mas sencillo será el consistente en la isoterma de referencia $T_o$ seguida de la isóbara P, camino I, o bien, el camino II, formado por la isóbara de referencia $P_o$ seguida de la isoterma T del estado considerado, ver figura 12.1

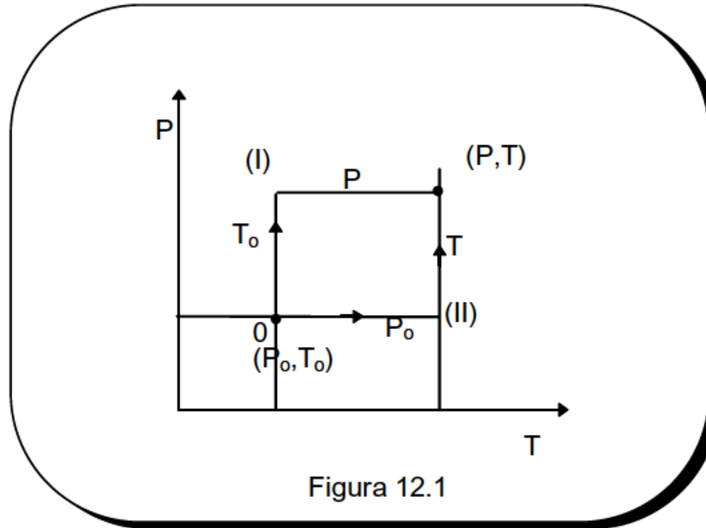



Figura 12.1

Utilizando la relación (11.23) se tiene,

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP = c_p dT + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] dP$$

de forma que integrando a lo largo del camino II, resulta,

$$h(T,P) = h_o(T_o,P_o) + \int_{T_o}^{T} c_p(T,P_o)dT + \int_{P_o}^{P}\left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]_{T=T} dP$$

o lo que es lo mismo,

$$h(T,P) = h(T_o,P_o) + \int_{T_o}^{T} c_p(T,P_o)dT - \int_{P_o}^{P}\left[T^2\left(\frac{\partial (v/T)}{\partial T}\right)_P\right]_{T=T} dP \qquad (12.1)$$

El cálculo de ambas integrales requiere conocer la ecuación térmica de estado, juntamente con la variación del calor específico con la temperatura a lo largo de la isóbara de referencia, es decir, los datos necesarios son $\phi$ (P, T, v) = 0 y $c_p = c_p$ (T, P). Se puede demostrar que esta información es necesaria y suficiente para calcular todas las variables termodinámicas de una sustancia homogénea, de forma que en conjunto desempeñan el papel de una ecuación fundamental.

## **Gas ideal.**

En el caso particular de un gas ideal, puesto que $(\partial h / \partial P)_T = 0$, se tiene:

$$h^*(T) = h^*(T_o) + \int_{T_o}^{T} c^*_p\,(T)\,dT \qquad (12.2)$$

**Fluido incompresible**.

Para un fluido incompresible puesto que v = cte y $c_p = c_v = c$, resulta

$$h(T,P) = h(T_o, P_o) + \int_{T_o}^{T} c(T)\,dT + v(P - P_o) \tag{12.3}$$

## XII.2.1 CASO EN QUE HAY TRANSICIÓN DE FASE.

Consideremos un estado de vapor recalentado, tal como el 1 de la figura 12.2. Vamos a calcular la entalpía en dicho estado, habiéndose elegido como estado de referencia el agua líquida en el punto triple, estado 0, al que por convenio le asignaremos un valor nulo a su entalpía.

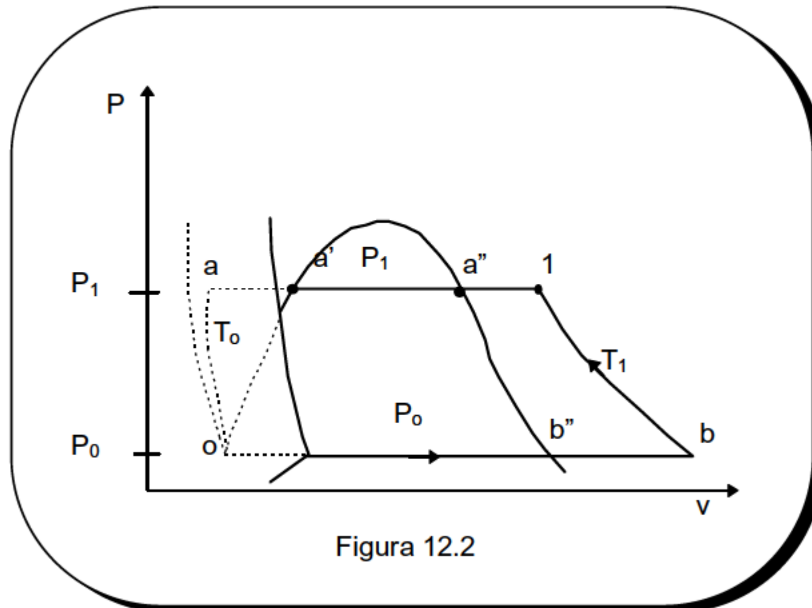



Figura 12.2

Como hemos dicho anteriormente, se elige un camino reversible auxiliar, tal como el o-b'' -b-1 de la figura. Al aplicar ahora la fórmula (12.1) nos encontramos que entre el estado 0 y el b'' se presenta una indeterminación, ya que se produce una transición de fase y en esa zona de vapor húmedo, $c_p^{bif} = \infty$, siendo dT=0. Pero la diferencia de entalpías entre los estados b'' y 0 es precisamente la entalpía de vaporación a esa temperatura $T_o$, de modo que:

$$h_1(T_1, P_1) = l(T_o) + \int_{T_o}^{T_1} c_p^v(T, P_o)\,dT + \int_{P_o}^{P} \left[ v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right]_{T=T_1} dP$$

Considerando que $P_1$ es lo suficientemente baja como para que el vapor pueda ser tratado como un gas ideal, resulta

$$h_1(T_1) = l(T_o) + \int_{T_o}^{T_1} c_p^v(T)\,dT$$

Si en lugar de ese camino, se elige la isoterma $T_o$ en la fase líquida, seguida de la isóbara $P_1$, la entalpía se calcularía de la forma siguiente:

$$h_1(T_1, P_1) = \int_{p_o}^{p_1} \left[ v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right]_{T=T_o} dP + \int_{T_o}^{T_{S1}} c_p^l(T, p_1)\,dT + l(T_{s1}) + \int_{T_{S1}}^{T_1} c_p^v(T, P_1)\,dT$$

y aplicando al líquido el modelo de fluido incompresible y al vapor el del gas ideal, resulta,

$$h_1(T_1, P_1) = v^l(P_1 - P_o) + \int_{T_o}^{T_{s1}} c^l(T)\,dT + l(T_{S1}) + \int_{T_{s1}}^{T_1} c_p^v(T)\,dT$$

siendo $T_{s1}$ la temperatura de vaporización a la presión $P_1$. Evidentemente, el valor que se obtenga es independiente del camino elegido.

Por consiguiente, cuando en el camino termodinámico considerado aparece una transición de fase, como datos adicionales es necesario conocer la relación presión-temperatura P=P(T) (en este caso, la presión de vapor) y la entalpía de transición de fase (en el caso considerado, la entalpía de vaporización).

## XII.3 CÁLCULO DE LA VARIACIÓN DE LA ENERGÍA INTERNA.

De modo similar, para calcular la energía interna consideraríamos el proceso cuasiestático más simple entre el estado dado y el de referencia, por ejemplo, la isócoro $v_o$ seguida de la isoterma $T_1$, camino I, o bien el camino II, ver figura 12.3. Así integrando a lo largo del camino I, resulta:

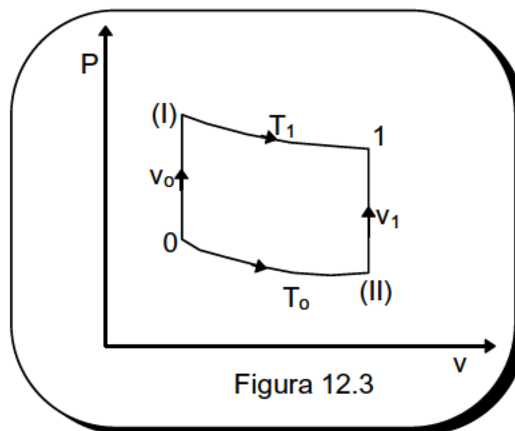



Figura 12.3

$$u(T,v) = u_o(T_o, v_o) + \int_{T_o}^{T} c_v(T, v_o)\, dT + \int_{v_o}^{v} \left[ T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right]_{T=T} dv$$

o lo que es lo mismo:

$$u(T,v) = u_o(T_o, v_o) + \int_{T_o}^{T} c_v(T, v_o)\, dT + \int_{v_o}^{v} \left[ T^2\left(\frac{\partial (P/T)}{\partial T}\right)_v \right]_{T=T} dv \qquad (12.4)$$

Evidentemente, una vez determinada la energía interna de un estado es inmediato conocer su entalpía y a la inversa. Así, si utilizando como variables independientes v y T se necesitase conocer h (v,T), lo más sencillo sería determinar u (v,T) y emplear la relación:

$$h\,(v,T) = u\,(v,T) + P\,(v,T)\,v \qquad (12.5)$$

Alternativamente, si fuera necesario conocer u(P, T), se obtendría en primer lugar h (P, T) y se utilizaría la igualdad

$$u\,(P,T) = h\,(P,T) - p\,v\,(P,T) \qquad (12.6)$$

**Gas ideal.**

En el caso particular de un gas ideal, puesto que $(\partial\ u / \partial\ v)_T = 0$ , se tiene:

$$u^*(T) = u_o^*(T_o) + \int_{T_o}^{T} c_v^*(T)\, dT \qquad (12.7)$$

mientras que, por ejemplo, para un gas de Van der Waals, puesto que

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}$$

resulta:

$$u(T,v) = u_o(T_o, v_o) + \int_{T_o}^{T} c_v(T)\, dT + a\left(\frac{1}{v_o} - \frac{1}{v}\right)$$

## XII.4 CÁLCULO DE LA VARIACIÓN DE LOS CALORES ESPECÍFICOS.

Por último, vamos a utilizar la relación (11.25) para obtener el valor de $c_p$ a una presión cualquiera, a partir de la del estado de referencia, es decir, a una temperatura determinada vamos a estudiar la variación de la capacidad térmica específica $c_p$ con la presión.

Integrando dicha ecuación (11.25) entre la presión de referencia $P_o$ y una presión P cualquiera se tiene:

$$c_p(P,T) = c_p(P_o,T) - T\int_{p_o}^{p}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dP \tag{12.8}$$

De modo similar, a partir (11.21), se obtiene que el valor de $c_v$ para un estado cuyo volumen específico es v en función del valor de $c_v$ en el estado de referencia de volumen $v_{o,}$ es:

$$c_v(v,T) = c_v(v_o,T) - T\int_{v_o}^{v}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v dP \tag{12.9}$$

Estas ecuaciones muestran que la dependencia de $c_p$ y $c_v$ respecto a P y v respectivamente está perfectamente definida a partir de la ecuación térmica de estado, mientras esto no es así respecto a su dependencia de la temperatura T. Su utilidad no es, sin embargo, muy grande, ya que incluso una determinación bastante precisa de la ecuación térmica no permite determinar con exactitud las derivadas segundas, de forma que en la práctica, es preferible obtener directamente por vía experimental la entalpía y a partir de ella deducir el calor específico $c_p$ y mediante la relación (11.20) el calor específico $c_v$.

## XII.5 MÉTODO DE LAS VARIABLES RESIDUO.

La fórmula (12.1) permite calcular la entalpía de un sistema simple cualquiera en un cierto estado de equilibrio. Una vez conocida la entalpía, el cálculo de la energía interna es inmediato. La información requerida para calcular las dos integrales que aparecen en esa expresión es, por una parte, el calor específico $c_p$ y de otra, la ecuación térmica de estado. Es ésta una información que en la mayoría de los casos no se dispone, por lo que esas integrales no son en general directamente calculables.

Es más frecuente disponer de tablas de valores de $c_p$ en el límite en que la presión tiende a 0, es decir, en el límite en que la sustancia considerada se comporta como un gas ideal, o dicho con mayor precisión, en el límite en que algunas de las variables termodinámicas adquieren los valores correspondientes al gas ideal. Teniendo presente que es ésta la información habitualmente disponible sobre los calores específicos, vamos a describir un método para el cálculo de variación de variables, denominado el método de las variables residuo o discrepancia.

Las **variables residuo** o **discrepancia** se definen como la diferencia entre el valor de esa variable termodinámica en el estado hipotético de gas ideal y su valor en el estado real a la misma presión y temperatura. Así, siendo Y la variable considerada e Y* el valor de esa variable en el estado de gas ideal correspondiente, se define la variable discrepancia $Y^D$, según

$$Y^D = Y* - Y \quad (12.10)$$

de modo que: $$Y = Y* - Y^D$$

Esta expresión divide el cálculo de la variable en dos partes: en primer lugar se calcula Y*, la cual se obtiene mediante las sencillas ecuaciones válidas para el gas ideal y a continuación se determina $Y^D$, que corresponde a una corrección del valor obtenido para el gas ideal, siendo función del comportamiento PVT característico de la sustancia considerada.

Así, en el caso de la entalpía, el valor de h* se calcula mediante la fórmula (12.2), en la que $c_p^*(T)$ tiene la forma de una función polinómica, con unos coeficientes característicos para cada sustancia. En cuanto a $h^D$, si diferenciamos respecto de la presión manteniendo la temperatura constante, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial h^D}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial h^*}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$$

de forma que para un cambio de estado a temperatura constante, se puede escribir, teniendo en cuenta (11.23), que

$$d\left(h^D\right) = \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dP$$

Integrando entre una cierta presión P* y la presión P, se tiene:

$$h^D = h^{D*} + \int_{p*}^{p} \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right]_{T=T} dP$$

En el límite en que P* $\rightarrow$ 0, se tiene que $h^{D*}=0$, ya que como decíamos antes, cuando la presión tiende a cero, los valores de ciertas variables termodinámicas tienden a los del gas ideal y éste es precisamente el caso de la entalpía. Por consiguiente:

$$h^D = \int_{o}^{p} \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right]_{T=T} dP \quad (12.11)$$

La ecuación (12.11) es la expresión requerida para el cálculo de la entalpía residual, y como vemos, es función del comportamiento P-v-T de la sustancia. Por consiguiente, de acuerdo con la (12.10) se tiene:

$$h\left(T,P\right) = h_o^* + \int_{T_o}^{T} c_p^*\left(T\right) dt - \int_{o}^{P} \left[ T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right]_{T=T} dP \qquad (12.12)$$

La temperatura $T_o$ del estado de referencia del gas ideal se elige de forma arbitraria e igualmente, a la entalpía $h_o^*$ en dicho estado de referencia se le asigna un valor arbitrariamente.

Aunque la ecuación (12.12) es completamente general en el sentido de que es igualmente válida tanto en la fase de líquido como de gas, en la práctica su uso se restringe al cálculo de la entalpía en gases. La razón de ello estriba en que, en la fase de gas, el término $h^D$ que es el que presenta el cálculo más complejo es un término pequeño, de modo que corresponde en definitiva a una corrección del término más importante, que es el de gas ideal. En el caso de los líquidos, esta ventaja no se presenta y ello es debido a las grandes diferencias que existen en los valores de las propiedades del líquido respecto a las del gas ideal.

Por último, si el objetivo es calcular la variación de entalpía entre dos estados 1($P_1$, $T_1$) y 2 ($p_2$,$T_2$), de acuerdo con (12.12) se tiene obviamente:

$$h_2\left(P_2,T_2\right) - h_1\left(P_1,T_1\right) = \int_{T_1}^{T_2} c_p^*\left(T\right) dT + h_1^D - h_2^D \qquad (12.13)$$

desapareciendo toda dependencia respecto del estado de referencia elegido.

### XII.5.1 APLICACIONES DEL MÉTODO DE CORRELACIONES GENERALIZADAS.

Ocurre a menudo que se cuenta con datos suficientes de la capacidad calorífica del gas ideal, para determinar así el efecto de la temperatura en la entalpía, pero faltan los datos PVT necesarios para evaluar el efecto de la presión. Es entonces cuando tienen aplicación los métodos basados en las correlaciones.

Utilizando como fundamento teórico la ley aproximada de los estados correspondientes, en la que se basa la idea de la semejanza termodinámica, se ha construido un diagrama generalizado del factor de compresibilidad, que proporciona una estimación muy aceptable del comportamiento PVT de una sustancia en ausencia de medidas precisas.

Los métodos generalizados que se han aplicado para el factor de compresibilidad vamos ahora a hacerlos extensivos al cálculo de las variables residuales y en concreto de $h^D$. Con este fin, obtendremos el valor de la integral de (12.11) utilizando los datos PVT generalizados. Teniendo en cuenta que

$$v = \frac{ZRT}{P}$$

y por tanto:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{P}\left[Z + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p\right]$$

y sustituyendo en la (12.11), resulta:

$$h^D = RT^2 \int_o^p \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \frac{dP}{P} \tag{12.14}$$

Para escribir esta ecuación de forma reducida, utilizamos las relaciones siguientes:

$$P = P_c\ P_r \ ; \qquad T = T_c\ T_r$$
$$dP = P_c\ dP_r \ ; \qquad dT = T_c\ dT_r$$

de forma que sustituyendo en (12.14) resulta finalmente:

$$\frac{h^D}{RT_c} = T_r^2 \int_o^{p_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{p_r} \frac{dP_r}{P_r} \tag{12.15}$$

El cálculo de esta integral se puede efectuar gráficamente, a partir del diagrama del factor de compresibilidad. Su valor depende solamente de $P_r$, el límite superior de la integral y de la temperatura reducida a lo largo de la cual se lleva a cabo tal integración. De esta forma, la cantidad adimensional $h^D$ / $RT_C$ se evalúa para un gran número de presiones y temperaturas reducidas y el resultado se refleja gráficamente, obteniéndose así un **diagrama generalizado de residuo de entalpía**, tal como el que se muestra en la figura 12.4.

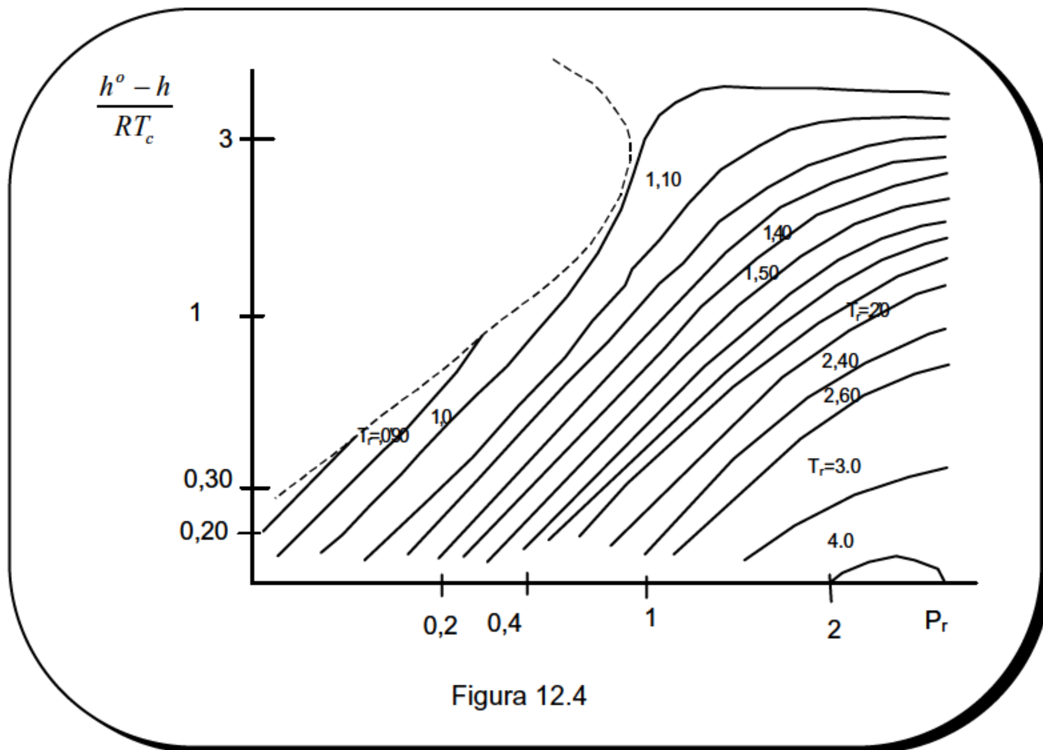



Figura 12.4

## XII.5.2 UTILIZACIÓN DE ECUACIONES TERMICAS DE ESTADO.

Además de gráficamente, con la ayuda del diagrama del factor de compresibilidad, esa integración puede efectuarse utilizando alguna ecuación de estado. Así, para valores del volumen tal que $v_r \geq 2$, la ecuación del virial hasta el $2^{do}$ coeficiente da una aproximación suficiente, de forma que

$$Z = 1 + \frac{B' P}{R\,T}$$

y diferenciando

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = \frac{P}{R}\left(\frac{1}{T}\quad\frac{dB'}{dT} - \frac{B'}{T^2}\right)$$

Sustituyendo en (12.14), se tiene:

$$\frac{h^D}{R\,T} = \frac{P}{R}\left(\frac{dB'}{dT} - \frac{B'}{T}\right)$$

donde aparece la derivada total de B', ya que se trata de una función que depende sólo de la temperatura. De acuerdo con la correlación de Pitzer, se tiene:

$$B' = \frac{RT_c}{P_c}\left(B^o + \omega\, B^1\right)$$

y por consiguiente:

$$\frac{d\,B'}{d\,T} = \frac{RT_c}{P_c}\left(\frac{d\,B^o}{d\,T} + \omega\,\frac{d\,B^1}{d\,T}\right)$$

Introduciendo las variables reducidas, resulta finalmente

$$\frac{h^D}{RT} = P_r\left[\left(\frac{d\,B^o}{d\,T_r} - \frac{B^o}{T_r}\right) + \omega\left(\frac{d\,B^1}{d\,T_r} - \frac{B^1}{T_r}\right)\right] \qquad (12.16)$$

donde los valores de $B^o$ y $B^1$ se presentan en la sección V.10.

Para valores $v_r < 2$, Pitzer propuso la correlación basada en la ecuación

$$Z = Z^o\left(P_r,\, T_r\right) + \omega\, Z^1\left(P_r,\, T_r\right)$$

donde $Z^o$ y $Z^1$ son ciertas funciones de $P_r$ y $T_r$ y $\omega$ es el factor acéntrico. A partir de esta ecuación se tiene:

$$\left(\frac{\partial\, Z}{\partial\, T_r}\right)_{p_r} = \left(\frac{\partial\, Z^o}{\partial\, T_r}\right)_{p_r} + \omega\left(\frac{\partial\, Z_r^1}{\partial\, T_r}\right)_{p_r}$$

La sustitución de esta relación en (12.15) proporciona el resultado siguiente:

$$\frac{h^D}{RT_c} = T_r^2\int_o^{p_r}\left(\frac{\partial\, Z^o}{\partial\, T_r}\right)_{p_r}\frac{dP_r}{P_r} + \omega T_r^2\int_o^{p_r}\left(\frac{\partial\, Z^1}{\partial\, T_r}\right)_{p_r}\frac{dP_r}{P_r} \qquad (12.17)$$

La exactitud de estas expresiones depende de la validez de las correlaciones de tres parámetros en que están fundadas, siendo aplicables solamente a moléculas no polares y no asociadas. En cualquier caso, son menos exactas que la correlación del factor de

compresibilidad en las que se basan, debido al incremento en el error que introducen las diferencias requeridas.

A lo largo de esta sección hemos estudiado el cálculo de la entalpía, por ser la variable de mas utilidad desde el punto de vista del ingeniero. No obstante, un desarrollo similar se podría haber expuesto para la energía interna. De cualquier manera, el residuo de energía interna u*-u se pude obtener directamente a partir del residuo de entalpía, ya que

$$u^* - u = h^* - h - (Z-1)RT$$

de modo que:

$$\frac{u^D}{RT_c} = \frac{h^D}{RT_c} - (1-Z)\,T_r$$

Conociendo el residuo, la energía interna específica en un cierto estado será:

$$u = u_o^*\,(T_o) + \int_{T_o}^{T} c_v^*\,(T)\,dT - u^D \tag{12.18}$$

y la diferencia de energía interna entre dos estados 1 y 2 es:

$$u_2(T_2, P_2) - u(T_1, P_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_v^*\,(T)\,dT - u^D\,(T_2, P_2) + u^D(T_1, P_1) \tag{12.19}$$

## XII.6 CÁLCULO DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA.

Empleando las relaciones obtenidas en la lección XI, vamos a obtener unas expresiones para el cálculo de la entropía de una sustancia pura, utilizando como variables independientes los distintos pares que se pueden formar con las variables que aparecen en la ecuación térmica de estado.

**Variables independientes T y v.**

En función de estas variables, la diferencial total de entropía es:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv$$

y utilizando las relaciones (11.14) y (11.18) se tiene,

$$ds = \frac{c_v}{T}dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv = \frac{c_v}{T}dT + \frac{\alpha}{k_T}\,dv$$

Eligiendo un estado de referencia o ($T_o$, $v_o$) a cuya entropía se le asigna arbitrariamente un valor $s_o$ e integrando a lo largo de un camino auxiliar, por ejemplo, el formado por la isócora $v_o$ seguida de la isoterma T hasta llegar al estado considerado, resulta finalmente:

$$s(T,v) = s_o(T_o,v_o) + \int_{T_o}^{T} \frac{c_v(T,v_o)}{T}\, dT + \left.\int_{v_o}^{v} \frac{\alpha(T,v)}{k_T(T,v)}\right]_{T=T} dv \qquad (12.20)$$

**Variables independientes T y P.**

Refiriéndonos explícitamente al caso mas importante en que las variables independientes son P, y T se tiene:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP$$

y utilizando la (11.22) y la relación de Maxwell (11.17), resulta:

$$ds = \frac{c_p}{T}\, dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dP$$

de forma que integrando a lo largo de la isóbara $P_o$ y la isoterma T desde el estado de referencia hasta el estado considerado, se tiene,

$$s(T,P) = s_o(T_o,P_o) + \int_{T_o}^{T} \frac{c_p(T,P_o)}{T}\, dT - \left.\int_{P_o}^{P} v\,\alpha\right]_{T=T} dP \qquad (12.21)$$

Así pues, el calculo de la variación de entropía requiere conocer la ecuación térmica de estado y el calor específico $c_p$ de la sustancia.

**Variables independientes P y v**.

La diferencia total de entropía es:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p dv$$

Teniendo en cuenta las relaciones (11.26) y (11.27) resulta:

$$ds = \frac{c_v\, k_T}{T}\, dP + \frac{c_p}{T\, v\, \alpha}\, dv$$

e integrando a lo largo de la isócora $v_o$ y después la isobára P desde el estado de referencia hasta el estado elegido, se tiene finalmente:

$$s(P,v) = s_o(P_o, v_o) + \int_{p_o}^{p} \left. \frac{c_v\, k_T}{T\,\alpha} \right]_{v=v_O} dP + \int_{v_o}^{v} \left. v\, \frac{c_p}{Tv\alpha} \right]_{P=P} dv \qquad (12.22)$$

## XII.6.1 CASO EN QUE HAY TRANSICIÓN DE FASE.

Vamos a referirnos nuevamente a la situación que considerábamos en XII.2.1, siendo ahora el objetivo el cálculo de la entropía en ese estado de vapor recalentado. Tomamos como variable independientes P y T y elegimos como camino de integración el formado por la isóbara $P_o$ seguida de la isoterma $T_1$, camino o-b'' -b' -1 de la figura 12.2.

En la zona de vapor húmedo, la comprendida entre o y b'', no es posible aplicar directamente la expresión (12.21), ya que aparece una indeterminación. Efectivamente, en esa región bifásica, al ser dT=0 se tiene que, dP=0, siendo $c_p^{bif} = \infty$ e igualmente $\alpha^{bif} = \infty$. Ahora bien, teniendo en cuenta la ecuación (11.1), resulta inmediato que

$$s_{b''} - s_o = \frac{l(T_o)}{T_o}$$

siendo $l(T_o)$ la entalpía de evaporación a la temperatura $T_o$.

Evidentemente, para dos estados de vapor húmedo a esa temperatura y de título $x_1$ y $x_2$, la diferencia de entropía sería:

$$(x_2 - x_1)\frac{l(T_o)}{T_o}$$

y la entropía de un vapor húmedo de título x es:

$$s = (1-x)\, s_o + x\, s_{b''} = s_o + x\,(s_{b''} - s_o) = s_o + \frac{l(T_o)}{T_o}\, x$$

Una vez superada esta dificultad, la variación de entropía entre b'' y 1 se calcula aplicando la fórmula (12.21) para la zona de vapor, de forma que si asignamos un valor nulo a la entropía del agua líquida en el punto triple, resulta que la entropía en el estado 1 es:

$$s_1(T_1, P_1) = \frac{l(T_o)}{T_o} + \int_{T_o}^{T_1} \frac{c_p^{v}(T, P_o)}{T}\, dT - \int_{P_0}^{P_1} \left. \left( \frac{\partial v^{v}}{\partial T} \right)_p \right]_{T=T_1} dP \qquad (12.23)$$

Suponiendo que la presión $P_1$ es lo suficientemente baja como para que se pueda aplicar al vapor el modelo de gas ideal, resulta finalmente:

$$s_1\,(T_1) = \frac{l(T_o)}{T_o} + \int_{T_o}^{T_1} \frac{c_p^v(T)}{T}\,dT - RT_1\,\ln(\,P_1 / P_o\,)$$

Así pues, cuando se produce una transición de fase, una vaporización en nuestro caso, en el cálculo de la entropía es necesario conocer además la presión de vapor P = P (T) y la entalpía de vaporización.

### XII.6.2 ALGUNOS CASOS PARTICULARES.

**Sustancia incompresible**.

En una sustancia incompresible, v = cte y además, se verifica que $c_p = c_v = c\,(T)$. Resulta entonces que

$$ds = \frac{c}{T}\,dT$$

de modo que integrando entre el estado de referencia y el estado dado se obtiene:

$$s(T) = s_o(T_o) + \int_{T_o}^{T} \frac{c(T)}{T}\,dT \qquad (12.24)$$

y considerando que no existe una variación apreciable del calor específico en el intervalo de temperatura

$$s(T) = s_o(T_o) + c\,\ln T / T_o$$

Así pues, la entropía de una sustancia incompresible es función únicamente de la temperatura. Ello implica que en un proceso en el que la temperatura se mantenga constante, también será constante la entropía, de manera que los procesos isotermos e isoentrópicos coinciden.

**Gas ideal.**

En un gas ideal, puesto que $(\partial\ P / \partial\ T)_v = R / v$, se tiene:

$$ds = \frac{c_v}{T}\,dT + R\frac{dv}{v}$$

de forma que el primer término de la derecha es función solamente de la temperatura y el segundo del volumen. Por consiguiente

$$s(T,v) = s_o(T_o, v_o) + \int_{T_o}^{T} \frac{c_v(T)}{T}dT + R\ln(v/v_o) \qquad (12.25)$$

y para un gas monoatómico,

$$s = s_o + c_v \ln(T/T_o) + R\ln(v/v_o) = s_o + c_v \ln\frac{T\,v^{\gamma-1}}{T_o\,v_o^{\gamma-1}} \qquad (12.26)$$

Utilizando como variables independientes T y P, puesto que $(\partial v/\partial T)_p = R/P$, resulta:

$$ds = \frac{c_p}{T}\,dT - R\frac{dP}{P}$$

así que integrando entre el estado de referencia y el estado considerado, se tiene:

$$s(T,P) = s_o(T_o, P_o) + \int_{T_o}^{T} \frac{c_p(T)}{T}dT - R\ln\frac{P}{P_o} \qquad (12.27)$$

y en el caso de que $c_p$ fuera constante:

$$s(T,P) = s_o(T_o,P_o) + c_p\ln\frac{T}{T_o} - R\ln\frac{P}{P_o} = s_o(T_o,P_o) + c_p\ln\frac{T/P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{T_o/P_o^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \qquad (12.28)$$

Por último, puesto que para un gas ideal $\alpha$ =1/T y $k_T$ =1/P, se tiene:

$$ds = \frac{c_v}{P}\,dP + \frac{c_p}{v}dv$$

e integrando

$$s(P,v) = s_o(P_o, v_o) + \left.\int_{P_o}^{P} \frac{c_v}{P}\right]_{v=v_O} dP + \left.\int_{v_o}^{v}\frac{c_p}{v}\right]_{P=P_o} dv \qquad (12.29)$$

y cuando los calores específicos son constantes:

$$s(P,v) = s_o(P_o,v_o) + c_v \ln\frac{P}{P_o} + c_p \ln\frac{v}{v_o} = s_o(P_o,v_o) + c_v \ln\frac{P\,v^{\gamma}}{P_o v_o^{\gamma}} \qquad (12.30)$$

**Mezcla de gases ideales**

La ley de Gibbs-Dalton define la mezcla de gases ideales de forma que en tal mezcla, cada componente se comporta como si él solo ocupase el volumen total a la temperatura de la mezcla. Esto significa que para una mezcla de c gases ideales, siendo T la temperatura, P la presión y V el volumen, la entropía de la mezcla es

$$S(T,V) = \sum_c S_i(T,V) = \sum_c N_i\, s_i(T,v_i) \qquad (12.31)$$

donde $v_i$=V/$N_i$ es el volumen molar del componente i. Por consiguiente

$$S = N\sum_c x_i s_i(T,v_i) = N\left[\sum_c x_i\left(s_{oi} + \int_{T_o}^{T}\frac{c_{vi}}{T}dT + R\ln\frac{v_i}{v_{oi}}\right)\right]$$

Siendo $c_v = \sum_c x_i\, c_{vi}$ el calor específico de la mezcla a volumen constante y $s_o = \sum_c x_i\, s_{oi}$ la entropía en el estado de referencia y puesto que $v_i\,/v_{oi} = v_j\,/v_{oj} = \text{------} = v\,/v_o$, se tiene:

$$S = Ns = N\left[s_o + \int_{T_o}^{T}\frac{c_v}{T}dT + R\ln\frac{v}{v_o}\right]$$

de manera que la entropía de una mezcla de gases ideales se calcula de forma similar a la de un gas ideal, siendo ahora $c_v$ el calor específico de la mezcla.

Análogamente, utilizando como variables independientes P, y T se tiene,

$$S(P,T) = \sum_c N_i s_i(T,P_i) = N\sum_c x_i s_i(T,P_i) \qquad (12.32)$$

de modo que la entropía molar de la mezcla es:

$$s = \sum_c x_i\left(s_{oi} + \int_{T_o}^{T}\frac{c_{pi}}{T}dT - R\ln\frac{P_i}{P_{oi}}\right)$$

siendo el calor específico de la mezcla $c_p = \sum_c x_i c_{pi}$ y dado que $P_i / P_{oi} = P_j / P_{oj} = ----- P / P_o$, resulta finalmente:

$$s = s_o + \int_{T_o}^{T} \frac{c_p}{T} dT - R \ln \frac{P}{P_o}$$

## XII.7 IRREVERSIBILIDAD DEL PROCESO DE MEZCLA.

Aunque no abordemos aquí el estudio del proceso de mezcla en forma general, estamos ya en condiciones de estudiar un proceso de mezcla particular como es el de la mezcla de gases ideales. Supongamos una serie de c depósitos de paredes adiabáticas, conectados a través de unas tuberías y unas válvulas inicialmente cerradas, figura 12.5.

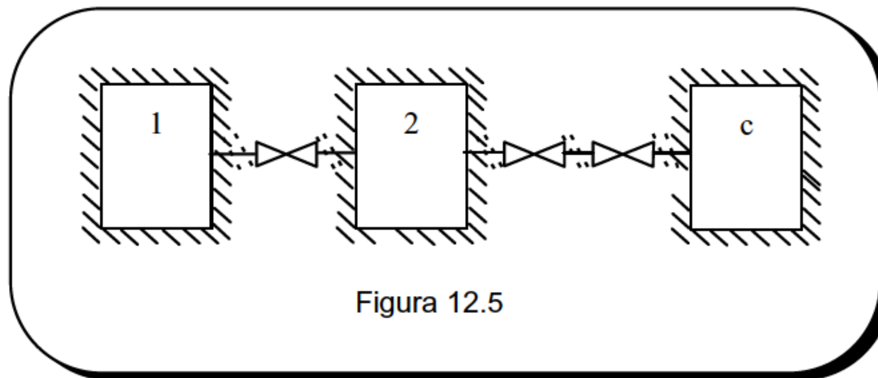



Figura 12.5

Cada uno de esos depósitos contiene un gas ideal distinto, estando todos a la misma presión P y temperatura T. Se abren las válvulas y se produce el proceso de mezcla, alcanzándose finalmente un estado de equilibrio en que la presión es P y la temperatura es también la misma que la inicial T.

La entropía inicial del conjunto de los c gases, antes de producirse la mezcla, es

$$S_1 = \sum_c N_i s_i \, (T, P)$$

mientras que la entropía final de la mezcla, será

$$S_2 = \sum_c N_i s_i \, (T, P_i)$$

donde $P_i$ es la presión parcial del componente i. Por consiguiente, la variación de entropía es

$$\Delta S = \sum_c N_i \left[ s_i \left(T, P_i\right) - s_i \left(T, P\right) \right] = -RN \sum_c x_i \ln x_i$$

Dado que se trata de un sistema aislado, esa variación de entropía $\Delta S$ es precisamente el aumento de entropía del universo, es decir, la creación de entropía como consecuencia de la irreversibilidad del proceso de mezclado; por tanto

$$\Delta S = \Delta S_{un} = -RN \sum_c x_i \ln x_i \qquad (12.33)$$

Efectivamente, esta expresión es siempre positiva ya que o < $x_i$ < 1.

Obviamente, si los gases son de la misma naturaleza, la entropía de mezcla se anula, ya que entonces no existen procesos difusivos al abrirse las válvulas. Ahora bien, aunque los gases difieran ligeramente entre sí la creación de entropía vendrá dada por la expresión (12.33). Podemos así imaginarnos una situación en la que las propiedades de los gases se van aproximando entre si de manera continua. Pues bien, suponiendo que se mantenga la composición, la creación de entropía en el proceso de mezclado es siempre la misma y viene dada por la expresión (12.33), hasta llegar al límite en que los gases se hacen idénticos, límite en el que la creación de entropía bruscamente se hace cero.

Esta inesperada conclusión se conoce como la **paradoja de Gibbs**, por ser J.W. Gibbs el primero que la formuló. La solución a tal paradoja se encuentra en el hecho de que (tal y como lo señalara Sommerfeld en su obra Thermodynamics and Statistical Mechanics), debido a la naturaleza atómica de la materia la diferencia entre las propiedades de dos sustancias no puede hacerse infinitamente pequeña, de forma que ese proceso mental de acercar de forma continua las propiedades de los gases hasta llegar a un límite común, no tiene correspondencia en la naturaleza. Las diferencias son siempre finitas, de manera que cuando dos gases sean distinguibles por algún procedimiento, la creación de entropía en el proceso de mezcla viene dado por la expresión (12.33), incluso al mezclar dos isótopos de un mismo gas.

Cuando la fracción molar de un componente de una mezcla es muy pequeña, su contribución a la entropía de mezcla es también despreciable, ya que cuando $x \to 0$ se cumple que $x \cdot \ln x = 0$. Por ello, se pueden ignorar las contribuciones al término de entropía de mezcla de las impurezas siempre presentes en un gas.

## XII.8 EL MÉTODO DE LAS VARIABLES RESIDUO EN EL CÁLCULO DE LA ENTROPÍA.

Según (12.10), la variable residuo de entropía es:

$$s^D = s^* - s$$

de modo que:

$$s = s^* - \Delta s \qquad (12.34)$$

donde s* representa la entropía en el estado correspondiente de gas ideal, esto es, a la misma presión y temperatura del estado real considerado. Puesto que en el límite en que P →0, el residuo de entropía se anula, se tiene:

$$s^D = \int_o^P \left[\left(\frac{\partial s^*}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T\right]_{T=T} dP$$

Utilizando la relación de Maxwell (11.17) puesto que para un gas ideal $(\partial v / \partial T)_p = R / P$, resulta:

$$s^D = \int_o^P \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \frac{R}{P}\right]_{T=T} dP \qquad (12.35)$$

de forma que

$$s = s_o^* + \int_{T_o}^{T} \frac{c_p^*}{T} dT - R \ln \frac{P}{P_o} + \int_o^P \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right]_{T=T} dP \qquad (12.36)$$

### XII.8.1 APLICACIÓN AL CASO DE UN VAPOR RECALENTADO.

A modo de ejemplo, supongamos que queremos calcular la variación de entropía entre un estado de vapor recalentado 2 y un estado líquido 1, figura 12.6. Anteriormente hemos comentado que, aunque el método de la función residuo es general, no tiene interés su aplicación para la fase líquida, ya que entonces el valor del residuo es muy importante y ya no aparece como una corrección al término de gas ideal.

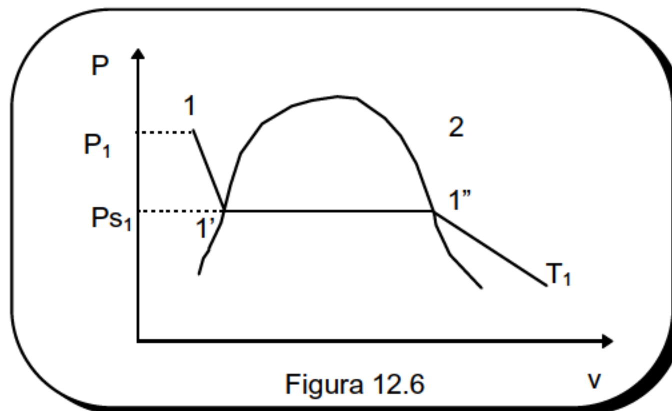


Figura 12.6

Siendo 1" el estado de vapor saturado a la temperatura $T_1$, obviamente podemos escribir la siguiente identidad:

$$s_2 - s_1 = (s_2 - s_{1''}) + (s_{1''} - s_1)$$

El primer paréntesis de la derecha de la igualdad se refiere a dos estados de vapor, de forma que utilizando el método de las variables residuo, se tiene,

$$s_2 - s_{1''} = s_{2*} - s_{1''*} - s_2^D - s_{1''}^D$$

donde

$$s_{2^*} - s_{1''*} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p^*}{T} dT - R\,ln\frac{P_2}{P_1}$$

y $s_2^D$, $s_{1''}^D$ son las variables residuo en el estado 2 ($T_2$,$P_2$) y 1" ($T_1$,$P_1$) respectivamente. El segundo paréntesis se puede calcular a lo largo de la isoterma $T_1$, es decir,

$$s_{1''} - s_1 = \frac{l(T_1)}{T_1} + (s_{1'} - s_1) = \frac{l(T_1)}{T_1} + \int_{P_1}^{P_{s1}} \left(\frac{\partial\, v^l}{\partial\, T}\right)_p dP = \frac{l(T_1)}{T_1} + \alpha^l v^l (P_{s1} - P_1)$$

## XII.8.2 APLICACIÓN DEL MÉTODO DE CORRELACIONES GENERALIZADAS.

Como anteriormente se ha comentado, faltan a menudo los datos PVT necesarios para calcular el efecto de la presión y es entonces cuando puede ser de gran utilidad el método de correlaciones generalizadas, que puede igualmente extenderse al cálculo del residuo de entropía $s^D$.

Sustituyendo v por ZRT/P, teniendo en cuenta el valor obtenido anteriormente para $(\partial\, v / \partial\, T)_p$ en función de Z se tiene:

$$s^D = R\int_o^P \left[Z - 1 + T\left(\frac{\partial\, Z}{\partial\, T}\right)_p\right]\frac{dP}{P}$$

e introduciendo las variables reducidas, resulta:

$$\frac{s^D}{R} = \int_o^{P_r}\left[Z - 1 + T_r\left(\frac{\partial\, Z}{\partial\, T_r}\right)_{P_r}\right]\frac{dP_r}{P_r} \qquad (12.37)$$

La determinación de esta integral se puede efectuar gráficamente, utilizando el diagrama del factor de compresibilidad. El cálculo se efectúa para un gran número de presiones y a lo largo de las diversas isotermas reducidas, pudiéndose así construir un diagrama generalizado del residuo de entropía, tal como se muestra en la figura 12.7.

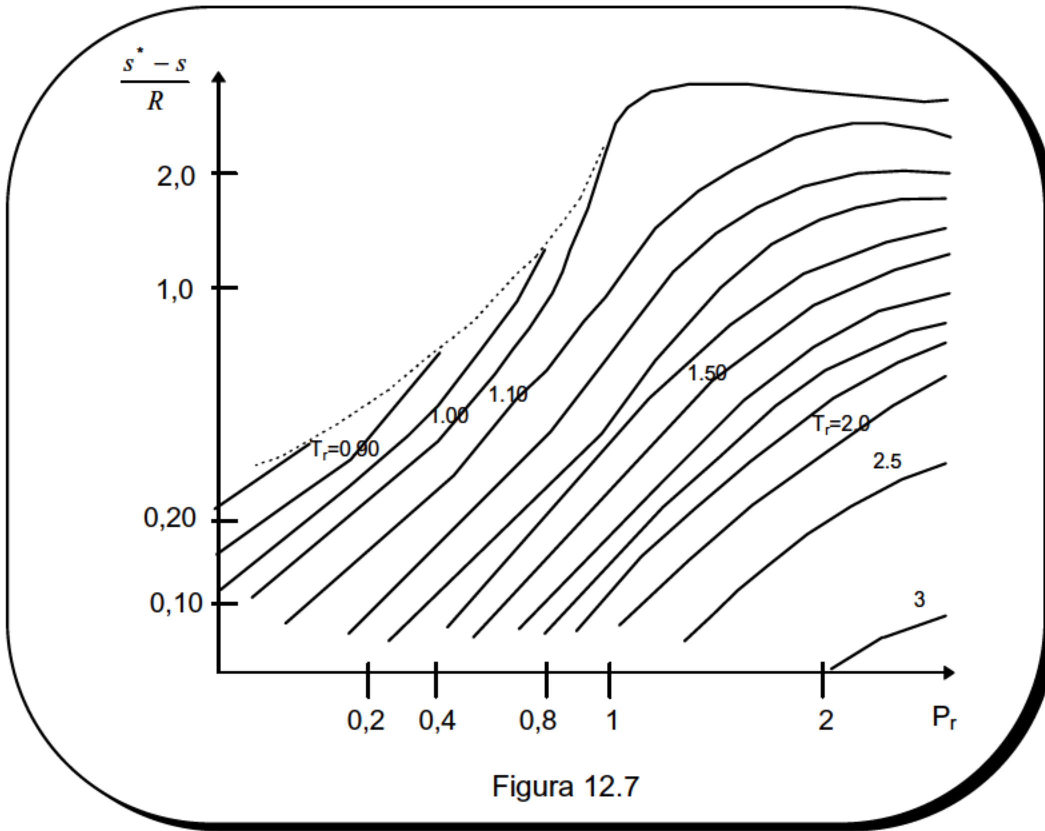



Figura 12.7

### XII.8.3 UTILIZACIÓN DE ECUACIONES TERMICAS DE ESTADO.

La integral (12.35) puede igualmente calcularse utilizando alguna ecuación de estado térmica. Así, con la ecuación del virial desarrollada hasta el segundo coeficiente, resulta que:

$$\frac{S^D}{R} = \frac{P}{R}\,\frac{dB'}{dT}$$

y utilizando para ese coeficiente del virial la correlación propuesta por Pitzer, se tiene:

$$\frac{S^D}{R} = P_r\left(\frac{dB^o}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}\right) \qquad (12.38)$$

A partir de la correlación basada en la fórmula (11.36), que Pitzer propuso para valores de $v_r < 2$, se obtiene la siguiente expresión.

$$\frac{s^D}{R} = \int_o^{P_r}\left(Z^o - 1 + T_r\left(\frac{\partial Z^o}{\partial T_r}\right)_{P_r}\right)\frac{dP_r}{P_r} + \omega\int_o^{P_r}\left(Z^1 + T_r\left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r}\right)\frac{dP_r}{P_r} \qquad (12.39)$$

Estas integrales se evalúan numérica o gráficamente para los diversos valores de Pr y Tr, mediante los diagramas de $Z_1$ y $Z_o$ (en función de $P_r$ y con $T_r$ como parámetro) que fueron construidos por Pitzer. Tal y como hemos comentado anteriormente, los resultados obtenidos son menos exactos que la correlación generalizada de Z en la cual se basan, debido al incremento en el error que introducen las diferenciaciones requeridas.

## XII.9 PROCESOS ISOENTRÓPICOS.

De acuerdo con la definición de entropía, en un proceso adiabático reversible la entropía del sistema permanece constante y por ello a tal tipo de procesos los denominamos **isoentrópicos**.

La ecuación diferencial que define un proceso infinitesimal isoentrópico se obtendrá igualando a 0 cualquiera de las expresiones anteriormente obtenidas para la diferencial total de entropía. Así, considerando que T y v son las variable independientes:

$$\frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv = 0 \qquad (12.40)$$

o bien, siendo P y T

$$\frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dP = 0 \qquad (12.41)$$

y en función de v y P:

$$\frac{c_v}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \frac{c_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv = 0 \qquad (12.42)$$

Estas ecuaciones tienen que ser idénticas a las que se obtuvieron en la lección para los procesos adiabáticos cuasiestáticos y sin rozamientos, ya que efectivamente éstos son los procesos isoentrópicos. En efecto, comparando, por ejemplo, la (12.40) con la ecuación correspondiente que entonces se obtuvo, esto es:

$$dT + (n-1)\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv = 0$$

se comprueba que son idénticas. Teniendo en cuenta la relación (11.20) es inmediato verificar que ambas ecuaciones efectivamente coinciden.

## XII.9.1 PROCESOS ISOENTRÓPICOS EN GASES IDEALES.

En el caso de un gas ideal, puesto que $(\partial v / \partial T)_p = R / P$ la ecuación (12.41) se convierte en

$$\frac{c_p}{T} dT - R\frac{dP}{P} = 0 \tag{12.43}$$

Si los calores específicos del gas se pueden considerar constantes, el integrar la ecuación anterior se obtiene

$$T\, P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cte$$

A partir de esta relación, es inmediato el cálculo de la temperatura (o presión) final de un proceso isoentrópico, definido el estado inicial 1 ($T_1$,$P_1$) y la presión $P_2$ (o la temperatura $T_2$) del estado final. En efecto, basta utilizar la relación siguiente:

$$T_1\, P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2\, P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

No obstante, en algunos cálculos, si se desea una mayor precisión es necesario tener en cuenta la variación de $c_p$ con la temperatura. Para ello se procede de acuerdo con el método siguiente. Se define la función $s^o$ (T) entropía del gas ideal a la presión de 1 atm, de manera que su valor relativo respecto a un cierto estado de referencia $s_o^o$ es:

$$s^o - s_o^o = \int_{T_O}^{T} \frac{c_p(T)}{T} dT$$

De acuerdo con esta definición, dadas dos temperaturas $T_1$ y $T_2$, se tiene:

$$s_2^0 - s_1^o = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T}\, dT$$

de forma que la variación de entropía entre dos estados de un gas ideal se puede escribir

$$s_2 - s_1 = s_2^0 - s_1^o - R \ln\frac{P_2}{P_1}$$

Por consiguiente, en un proceso isoentrópico

$$s_2^0 = s_1^o + R \ln\frac{P_2}{P_1} \tag{12.44}$$

o bien

$$P_2 = P_1 \exp\left(\frac{s_2^0 - s_1^o}{R}\right) \tag{12.45}$$

Los valores $s^o$ se encuentran tabulados en función de la temperatura para un gran número de gases ideales y en un amplio intervalo de temperatura. De esta manera, conocido el estado inicial 1 ($T_1$, $P_1$) y la temperatura final $T_2$, se lee en las tablas el valor de $s_2^o$ correspondiente y mediante (12.45) se calcula $P_2$. Si en lugar de la temperatura fuera conocida la presión final $P_2$, mediante (12.44) se calcula $s_2^o$ y de las tablas se obtiene el valor de $T_2$ correspondiente.

Con el fin de efectuar estos cálculos de manera aún más rápida, se procede de la manera siguiente. A partir de (12.45), se tiene:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\exp\left(s_2^o / R\right)}{\exp\left(s_1^o / R\right)}$$

La expresión exp ($s^o/R$) es función solamente de la temperatura. A esta función se le denomina **presión relativa**, de manera que en un proceso isoentrópico de un gas ideal se puede escribir

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{P_{re,2}}{P_{re,1}} \tag{12.46}$$

En las tablas de los gases ideales, además de los valores de u, h y $s^o$ en función de T, se suele también tabular la presión relativa. Utilizando (12.46), la determinación de $T_2$ ó $P_2$ es evidentemente muy rápida.

Refiriéndonos a las variables T y v, puesto que ahora $(\partial P / \partial T)_v = R / v$ las ecuación (12.40) se convierte en:

$$\frac{c_v}{T} dT + R \frac{dv}{v} = 0 \tag{12.47}$$

Si el gas ideal fuera monoatómico, o en general, si los calores específicos se pueden considerar constantes, integrando la ecuación anterior se obtiene:

$$T\, v^{\gamma-1} = cte \tag{12.48}$$

De esta forma, conocido el estado inicial 1($T_1$, $v_1$) y la temperatura final $T_2$ (o el volumen final $v_2$) de un proceso isoentrópico, el cálculo del volumen (o de la temperatura) final, es inmediato ya que

$$T_1\, v_1^{\gamma-1} = T_2\, v_2^{\gamma-1}$$

Ahora bien, si los calores específicos no pueden considerarse constantes, la ecuación anterior ya no sería válida. En ese caso, se procede de una manera similar a como se ha descrito anteriormente y se utiliza lo que se denomina el volumen relativo. Teniendo en cuenta la ecuación de estado térmica y la relación (12.47), se tiene :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{P_1\,T_2}{P_2\,T_1} = \frac{P\,re,1}{P\,re,2}\;\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_2}{P\,re,2}\;\frac{P\,re,1}{T_1}$$

Nótese que el cociente T/Pre es función únicamente de la temperatura. Pues bien, a esta función se le denomina **volumen relativo**, de forma que en un proceso isoentrópico entre los estados 1 y 2 se puede escribir

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_{re},2}{v_{re},1} \qquad (12.49)$$

Si disponemos de tablas con valores del volumen relativo, el cálculo de la temperatura final, conocido el volumen, o del volumen conocida la temperatura, es inmediato mediante aplicación de la (12.49).

Actualmente, existen tablas de gases ideales con los valores de $P_{re}$ y $v_{re}$ en un amplio intervalo de temperaturas y para un número importante de gases de interés en la ingeniería.

Por último, la ecuación (12.42) particularizada para un gas ideal se simplifica en:

$$c_v\,\frac{dP}{P} + c_p\,\frac{dv}{v} = 0 \qquad (12.50)$$

y si los calores específicos son constantes, al integrar resulta,

$$P\;v^{\gamma}\;=\;cte \qquad (12.51)$$

## XII.10 EL COEFICIENTE DE COMPRESIBILIDAD ISOENTRÓPICO.

Una nueva variable termodinámica de gran interés es el **coeficiente de compresibilidad isoentrópico**, que se define como la variación del volumen con la presión a entropía constante por unidad de volumen y con el signo negativo, es decir

$$k_s = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial\,v}{\partial\,P}\right)_s \qquad (12.52)$$

Para encontrar la relación que liga a esta variable con los coeficientes térmicos ya definidos, nos referimos a la ecuación de un proceso isoentrópico en el que las variables independientes sean P y v, ecuación (12.42). A partir de ella se tiene que,

$$c_v \frac{k_T}{\alpha} dP = -\frac{c_v}{v_\alpha} dv$$

y por tanto,

$$k_s = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s = \frac{k_T}{\gamma} \qquad (12.53)$$

Vamos a ver algunos ejemplos en los que utilizamos la nueva variable definida. Así, en un proceso isoentrópico, podemos expresar la variación de volumen en función de la presión utilizando ésta, ya que:

$$dv = -k_s \, vdP$$

Considerando un proceso finito entre dos estados 1 y 2 y siendo despreciable la variación de $K_s$ en el intervalo considerado, se tiene:

$$v_2 = v_1 \exp\left(-k_s \; \Delta P\right)$$

Haciendo un desarrollo en serie y considerando solamente el primer término resulta:

$$v_2 \approx v_1 \left(1 - k_s \; \Delta P\right)$$

En función de $K_s$, el trabajo volumétrico en un proceso isoentrópico es:

$$w_{12} = \int_{V_1}^{V_2} Pd\,v = \int_{P_1}^{P_2} -Pv\,k_s\,dP$$

En el caso de los líquidos, puesto que la variación de volumen es pequeña y suponiendo que el valor de $K_s$ es constante en el intervalo, se tiene:

$$w_{12} \approx \frac{k_s\,v}{2}\left(P_1^2 - P_2^2\right)$$

Para un gas ideal,

$$w_{12} = \int_{p_1}^{p_2} -P\,vk_s\,dP = \int_{P_1}^{P_2} -\frac{v}{\gamma}\,dP = \frac{P_2 v_2 - P_1 v_1}{1-\gamma}$$

# XII.11 CÁLCULO DE LA VARIACIÓN DEL POTENCIAL DE GIBBS.

En la lección anterior hemos visto que a partir del Primer y Segundo Principios se obtiene la ecuación diferencial siguiente:

$$dg = -\,sdT + vdP$$

de forma que si $s = s\,(T,P)$ y $v = v\,(T,P)$ son conocidos, mediante integración de esa ecuación determinaremos el valor de g en un estado cualquiera, en función del valor arbitrario que se asigne al estado de referencia ($T_o$, $P_o$), elegido también de forma arbitraria.

Así, para un camino de integración tal como el formado por la isobara, $P_o$ y la isoterma T del estado dado, se tiene:

$$g = g_o - \int_{T_o}^{T} s(T,P_o)\,dT + \int_{P_o}^{P} v(T,P)\Big]_{T=T} dP \tag{12.54}$$

Por consiguiente, conociendo $c_p$=$c_p$(T,P) y la ecuación de estado térmica se determina el potencial de Gibbs en el estado considerado. Teniendo en cuenta la ecuación (12.21) y que, en función de los coeficientes térmicos $\alpha$ y $K_T$, la ecuación térmica de estado es,

$$v\,(P,T) = v_o + \int_{T_o}^{T} v\,\alpha\;_{p=p_o}\,dT - \int_{p_o}^{p} v\,K_T\Big]_{T=T} dP$$

Sustituyendo en (12.54) resulta finalmente:

$$g = g_o - s_o(T-T_o) + v_o(P-P_o) - \beta'(T,P,T_o,P_o) + \beta''(T,P,T_o,P_o) \tag{12.55}$$

donde,

$$\beta'(T,P,T_o,P_o) = \int_{T_o}^{T}\left\{\left[\int_{T_o}^{T}\frac{c_p}{T}\right]_{P=P_O} dT - \int_{P_o}^{P} v\alpha\Big]_{T=T} dP\Big]_{P=P_o}\right\} dT$$

y

$$\beta''(T,P,T_o,P_o) = \int_{P_o}^{P}\left\{\left[\int_{T_o}^{T} v\alpha\right]_{P=P_O} dT - \int_{P_o}^{P} vK_T\Big]_{T=T} dP\Big]_{T=T}\right\} dP$$

En la ecuación (12.55) tanto $g_o$ como $s_o$ son valores arbitrarios; sin embargo, el valor absoluto del volumen tiene un significado físico, de modo que $v_o$ debe de ser el volumen real correspondiente al estado ($T_o$, $P_o$).

Para dos estados 1($T_1$, $P_1$) y 2 ($T_2$, $P_2$), la variación del potencial de Gibbs específico entre ambos será:

$$\Delta g = -s^o\left(T_2 - T_1\right) + v^o\left(P_2 - P_1\right) - \beta'\left(T_2, P_2, T_1, P_1\right) + \beta''\left(T_2, P_2, T_1, P_1\right) \qquad (12.56)$$

A diferencia de lo que ocurre con $\Delta u$, $\Delta h$ ó $\Delta s$, el valor de $\Delta g$ depende según se deduce de la ecuación anterior, del valor asignado a la entropía en el estado de referencia. Puesto que $s_o$ es una constante arbitraria, ello significa que la variación $\Delta g$ entre dos estados no tiene un significado físico directo. No obstante, en el caso particular de un proceso isotermo, $\Delta g$ no depende de $s_o$, de forma que tal y como se deduce de la ecuación (12.56) en este caso se tiene:

$$\Delta g = \int_{P_1}^{P_2} v dP$$

que corresponde al trabajo técnico, cambiado de signo, en un proceso isotermo reversible.

Una vez expuesto este planteamiento general, vamos ahora a referirnos al método basado en las variables residuo anteriormente definidas. Evidentemente, la variable residuo del potencial de Gibbs es:

$$g^D = g^* - g = h^*\text{-}h\text{-}T\,(s^*\text{-}s)$$

donde

$$g^*\left(T,P\right) = h^* - Ts^* = \int_{T_O}^{T} c_p^* dT - T\left[\int_{T_O}^{T} \frac{c_p^*}{T} dT - R\ln\frac{P}{P_o}\right] \qquad (12.57)$$

De esta forma, cuando no se dispone de datos PVT de la sustancia, se pueden utilizar los diagramas de residuo de entalpía y entropía y a partir de ellos calcular el residuo $g^D$. Conociendo el calor específico $c_p^*\left(T\right)$, se obtiene finalmente el potencial de Gibbs.

## XII.12 DEFINICIÓN DE FUGACIDAD.

Vamos ahora a definir una nueva variable termodinámica cuyo interés solamente se puede comprender en el estudio de los sistemas multicomponentes y multifásicos, es decir, en el contexto de la Termodinámica Química. No obstante, dado que uno de los objetivos de

esta lección es mostrar los métodos de cálculo de $\Delta$g, introducimos el concepto de fugacidad de una sustancia pura y la forma de calcularla.

A temperatura constante, se verifica que:

$$dg = v\,d\,P \qquad (T = cte)$$

En el caso particular de un gas ideal, puesto que v=RT/P, se tiene,

$$dg^* = RT\frac{dP}{P} = RT\,d\ln P \qquad (T = cte)$$

y por tanto,

$$g^* = (T,P) = g^*(T,P_o) + RT\ln\frac{P}{P_o} \qquad (T = cte)$$

Si se elige como estado de referencia a esa temperatura T el denominado estado estándar, es decir, el correspondiente a la presión $P^o$ = 1 atm y se integra la ecuación diferencial anterior entre dicho estado estándar y el de presión P, se tiene:

$$g^* = (T,P) = g^0(T,) + RT\ln P \qquad (12.58)$$

Esta ecuación sólo es aplicable a fluidos que obedecen la ecuación térmica del gas ideal. Su forma es sin embargo muy sencilla y es por ello que nos interesa mantenerla, incluso para una sustancia que no se comporte como gas ideal. Para ello, introducimos una nueva variable (definida en primer lugar por Lewis) que recibe el nombre de **fugacidad,** f, y tal que

$$d\,g = RTd\ln f \qquad (T = cte) \qquad (12.59)$$

Puesto que (12.59) es una expresión diferencial, sólo puede fijar la fugacidad a través de una constante. El valor de esa constante se determina imponiendo la condición siguiente:

$$\lim_{P \to 0} \left(\frac{f}{P}\right) = 1 \qquad (12.60)$$

ya que en el límite en que la presión se hace 0 la sustancia se comporta como un gas ideal y por consiguiente se satisface la ecuación (12.58)

De esta manera integrando (12.59) entre un estado de fugacidad $f_o$ y el de fugacidad f, se tiene,

$$g(T,P) = g^0 (T,P_o) + RT\ln\frac{f}{f_o}$$

Si como límite inferior de esa integral se elige el estado estándar de gas ideal, que evidentemente es un estado hipotético en el que $f^o = P^o = 1$ atm, la ecuación resultante es:

$$g\,(T,P) = g^o\,(T) + RT\ \ln f \qquad (12.61)$$

que efectivamente conserva la misma forma que la (12.58), habiendo sustituido a la presión P por la variable fugacidad f = f (T,P).

Además de la fugacidad se define también otra variable **coeficiente de fugacidad** como la relación entre la fugacidad y la presión, esto es

$$\phi = \frac{f}{P} \qquad (12.62)$$

que, por definición, es la unidad en el caso de un gas ideal.

## XII.12.1 VARIACIÓN DE LA FUGACIDAD CON LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA.

La fugacidad es una variable termodinámica, función de las variables independientes elegidas, que en la situación que estamos considerando son las dos variables que pueden medirse mas fácilmente, P y T. Debido a que en las expresiones termodinámicas no aparece f, sino ln f, vamos a evaluar la variación de ln f, primero respecto de la temperatura y después respecto de la presión.

A partir de (12.61) y derivando respecto de T a presión constante, se obtiene:

$$R\left(\frac{\partial\, 1n\ f}{\partial\, T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial\, T}\left(\frac{g}{T}\right)_p - \frac{d}{dT}\left(\frac{g^o}{T}\right)$$

Teniendo en cuenta la definición de g resulta que:

$$\frac{\partial}{\partial\, T}\left(\frac{g}{T}\right)_p = -\frac{s}{T} - \frac{h - T\,s}{T^2} = -\frac{h(T,P)}{T^2}$$

e igualmente:

$$\frac{d}{d\,T}\left(\frac{g^o}{T}\right) = -\frac{h*(T)}{T^2}$$

de forma que:

$$\left(\frac{\partial \ \ln f}{\partial T}\right)_P = \frac{h^*(T) - h(T,P)}{RT^2}$$

donde, como se recordará, h* (T) - h (T,P) es el residuo de entalpía. En definitiva

$$\left(\frac{\partial \ \ln f}{\partial T}\right)_P = \frac{h^D}{RT^2} \tag{12.63}$$

Asímismo, derivando la ecuación (12.61) respecto de la presión, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \ \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T$$

y puesto que $(\partial g / \partial P)_T = v$ , resulta:

$$\left(\frac{\partial \ \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{v(P,T)}{RT} \tag{12.64}$$

## XII.12.2 CÁLCULO DE LA FUGACIDAD.

En esta sección vamos hacer un estudio de los distintos métodos para el cálculo de la fugacidad de un fluido, bien se trate de una sustancia pura o un mezcla de composición constante. Una vez que se estudian las condiciones del equilibrio entre fases, se pueden extender estos métodos de modo inmediato a las fases condensadas, sólido y líquido.

De acuerdo con las expresiones anteriormente obtenidas, podemos escribir

$$d \ 1n \ f = \left(\frac{\partial \ \ln f}{\partial P}\right)_T dP = \frac{v}{RT} \quad dP \qquad (T = cte)$$

de forma que integrando esta ecuación a lo largo de la isoterma T entre dos estados de presión $P_1$ y $P_2$, se obtiene,

$$1n \ \frac{f_2(P_2,T)}{f_1(P_1,T)} = \frac{1}{RT} \left. \int_{P_1}^{P_2} v(P,T) \right]_{T=T} dP \tag{12.65}$$

expresión que permite determinar la fugacidad $f_2$ en el estado 2 ($P_2$,T), si se conoce la fugacidad en el estado 1($P_1$,T) y la ecuación de estado térmica.

Ahora bien, interesa disponer de una expresión general, que permita calcular la fugacidad a una presión cualquiera sin tener que referirla a la fugacidad en otro estado. Para ello nos basta recordar que cuando $P \rightarrow 0$ , la fugacidad se identifica con la presión y tiende también a cero. Sin embargo, en la integral anterior no puede utilizarse como límite inferior un valor nulo de la presión, ya que entonces $v \rightarrow \infty$ y la integral no es convergente.

Esta dificultad se soluciona utilizando el coeficiente de fugacidad en lugar de la fugacidad. En efecto, de acuerdo con (12.62) podemos escribir:

$$\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial P}\right)_T = \frac{v}{RT} - \frac{1}{P} = \frac{1}{RT}\left(v - \frac{RT}{P}\right) = \frac{1}{RT}\left(v - v^*\right) = -\frac{v^D}{RT} \qquad (12.66)$$

de forma que,

$$\ln f\left(P,T\right) = \ln P + \frac{1}{RT}\int_o^P \left(v - \frac{RT}{P}\right)_{T=T} dP \qquad (12.67)$$

En definitiva, la determinación de la fugacidad en un estado cualquiera requiere el cálculo de la integral anterior. Si se dispone de la ecuación térmica de la sustancia, habrá que expresar v como función de P y T y efectuar la integración. Para un gas ideal, el integrando se anula y por tanto f=P. Para una ecuación de estado tal como la del virial, puesto que

$$v = \frac{RT}{P}\left(1 + B'P + C'P^2 + ----\right)$$

se tiene

$$\ln f = \ln P + \frac{1}{RT}\int_o^p \left(B' + C'P + ----\right) dP = \ln P + B'P + \frac{1}{2}C'P^2 + ----$$

y así

$$f = P \ \exp\left(B'P + \frac{1}{2}C'P^2 + ----\right)$$

En el caso más frecuente de que no se disponga de suficiente información PVT, recurriremos al método de correlaciones generalizado. Introduciendo el factor de compresibilidad en (12.66) resulta:

$$\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P}\left(Z - 1\right)$$

Integrando entre la presión o y P, se obtiene:

$$\ln \frac{f}{P} = \int_{o}^{P} \frac{1}{P}\left(Z-1\right) dP$$

Introduciendo las variables reducidas, resulta finalmente:

$$\ln \frac{f}{P} = \int_{o}^{P_r} \left(Z-1\right) \frac{dP_r}{P_r} \quad (12.68)$$

Si comparamos esta integral con las que se han obtenido para el residuo de entalpía y entropía, o lo que es lo mismo, a partir de la igualdad (12.57), se tiene obviamente que:

$$\ln \phi = R\left( s^D - \frac{1}{T_r} \frac{h^D}{T_c} \right) \quad (12.69)$$

De esta forma se ha elaborado un diagrama generalizado del coeficiente de fugacidad que permite determinar $\phi$ para los distintos valores de $P_r$ y $T_r$, ver figura 12.8. Definidos los valores P y T del estado considerado se calculan sus variables reducidas correspondientes y mediante el diagrama de la figura 12.8 se lee el valor de $\phi$; a partir de él, se calcula la fugacidad del estado.

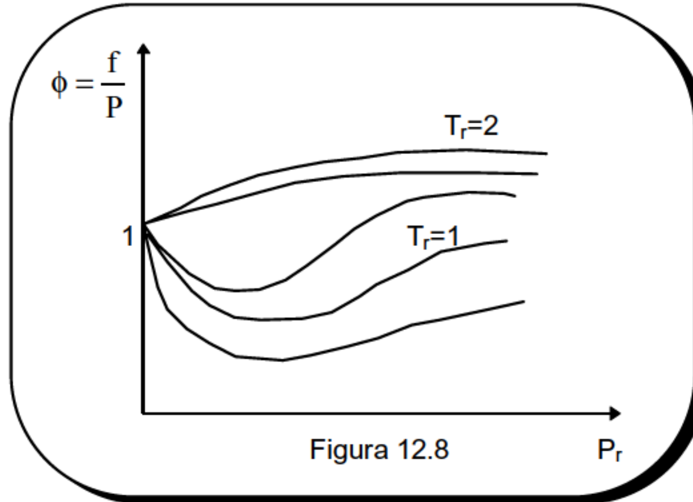


Figura 12.8

Utilizando la ecuación del virial hasta el primer término y la correlación de Pitzer según la fórmula (5.34), se obtendría:

$$\ln \phi = \frac{P_r}{T_r}\left(B^o + \omega\, B^1\right)$$

Igualmente, utilizando la correlación de Pitzer según fórmula (5.35), resultaría finalmente que

$$\ln \phi = \ln \phi^o + \omega \ \ln \phi^1$$

siendo:

$$\ln \phi^o = \int_o^{p_r} \left[ Z^o - 1 + T_r \left( \frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{p_r} \right] \frac{dP_r}{P_r} - T_r \int_o^{P_r} \left( \frac{\partial Z^o}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r}$$

y

$$\ln \phi^1 = \int_o^{p_r} \left[ Z^1 + T_r \left( \frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{p_r} \right] \frac{dP_r}{P_r} - T_r \int_o^{P_r} \left( \frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{p_r} \frac{dP_r}{P_r}$$

Estas expresiones han sido calculadas para distintos valores de $P_r$ y $T_r$, habiéndose construido unos gráficos de $\phi^o$ y $\phi^1$ en función de $P_r$ y con $T_r$ como parámetro.

Nótese que si en todo el intervalo de integración el residuo de volumen se puede considerar constante, de acuerdo con la ecuación (12.67) se tiene

$$R\,T \ln \frac{f}{P} = - v^D \ P$$

y por tanto:

$$\frac{f}{P} = \exp\left( - \frac{v^D \ P}{R\,T} \right)$$

Si $v^D$ fuera lo suficientemente pequeño como para que, en un desarrollo en serie de la exponencial anterior se pudieran despreciar todos los términos a partir del primero, se tendría:

$$\frac{f}{P} = \frac{v^D P}{R\,T} = \frac{P}{P^*}$$

y por tanto:

$$f = \frac{P^2}{P^*}$$

donde $P^*$ es la presión a la que se encontraría el gas ideal de volumen v y a la temperatura T.

Por último, resaltar que conocida la fugacidad de un estado, el potencial de Gibbs se obtiene a partir de (12.61). Dados dos estados de fugacidad $f_1$ y $f_2$, la variación del potencial de Gibbs será:

$$\Delta g = R\,T_2 \ln f_2 - RT_1 \ln f_1 + g^o\,(T_2) - g^o\,(T_1) \tag{12.70}$$

que como decíamos antes, depende de los valores $s^o$ $(T_2)$ y $s^o$ $(T_1)$ y por tanto no tiene un significado físico. Solamente cuando $T_1$=$T_2$, esa diferencia tiene un valor definido, pues entonces,

$$\Delta\, g = R\ T_1 \ln \frac{f_2}{f_1} \tag{12.71}$$

## XII.13 CÁLCULO DE VARIACIÓN DE VARIABLES EN FUNCIÓN DE T Y V.

En el desarrollo que hemos efectuado hasta el momento se viene considerando a T y P como las variables independientes, por ser como decíamos, las de medición más fácil. Ahora bien, ocurre que en la mayoría de las ecuaciones térmicas de que se dispone, la presión aparece como la variable dependiente función de v y T. Teniendo en cuenta esta realidad, cobra un interés especial el potencial de Helmohltz, ya que T y v son sus variables canónicas.

Considerando la relación diferencial (11.12) se tiene que, a temperatura constante

$$df = -Pdv \qquad\qquad (T = cte) \tag{12.72}$$

de modo que integrando entre $\infty$ y el volumen v, se obtiene,

$$f(T,v) - f^*(T,\infty) = -\int_{\infty}^{v} Pdv \qquad\qquad (T = cte)$$

Cuando v $\rightarrow\infty$ la sustancia se comporta como un gas ideal. Si llamamos v*=RT/P, es decir, el volumen que ocuparía esa sustancia si fuese gas ideal en las condiciones reales de presión P y temperatura T, e integrando (12.72) para un gas ideal entre v = v* y v $\rightarrow\infty$ , resulta,

$$f^*(T,\infty) - f^*(T,v^*) = -\int_{\infty}^{v^*} P^*\,dv \qquad (T = cte)$$

Sumando estas dos últimas ecuaciones y al mismo tiempo sumando y restando la integral $\int_{\infty}^{v} (RT / v)\; dv$ , resulta

$$f^*(T,v^*) - f(T,v) = \int_{\infty}^{v}\left(P - \frac{RT}{v}\right)dv + RT \ln\frac{v}{v^*} \quad ; \quad (T = cte) \qquad (12.73)$$

ecuación que representa el residuo de f, pero con T y v como variables independientes. A partir de ella se obtienen los residuos de las demás variables. Así, puesto que,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s$$

al derivar (12.73) respecto a la temperatura, manteniendo v constante, se obtiene el residuo de entropía, es decir,

$$s^*(T,v^*) - s(T,v) = -\frac{\partial}{\partial T}\int_{\infty}^{v}\left(P - \frac{RT}{v}\right)dv + R \ln\frac{v}{v^*} \qquad (12.74)$$

Obtenidos los residuos de f y s, los de las demás variables resultan de forma inmediata. En efecto.

$$u^*(T,v^*) - u(T,v) = f^* - f + T\,(s^* - s)$$

$$h^*(T,v^*) - h(T,v) = u^* - u + RT - pv$$

$$g^*(T,v^*) - g(T,v) = h^* - h + T\,(s^* - s)$$

A partir de estas funciones residuo, el cálculo de las distintas variables es evidente. Así, la variación de la variable genérica Y entre los estados 1 ($T_1$, $v_1$) y 2 ($T_2$,$v_2$) será

$$Y(T_2,v_2) - Y(T_1,v_1) = -\left[Y^*(T_2,v_2^*) - Y(T_2,v_2)\right] + \left[Y^*(T_1,v_1) - Y(T_1,v_1)\right] - \\ - \left[Y^*(T_2,v_2^*) - Y^*(T_1,v_1^*)\right]$$

los dos primeros términos entre corchetes corresponden a los residuos en los estados 1 y 2, en tanto que el tercero es la diferencia en el valor de Y entre los estados de gas ideal 1($T_1$, $v_1^*$) y 2($T_2$, $v_2^*$) Como hemos dicho repetidas veces, la ventaja de efectuar el cálculo del efecto debido a la variación de temperatura en el estado de gas ideal estriba en que se utilizan entonces valores de $c_p^*$ y es ésta una información que se dispone para muchas sustancias, o puede obtenerse mediante la teoría molecular.

Por último, recordamos que en los métodos que hemos expuesto para el cálculo de la fugacidad, se ha supuesto que P y T eran las variables independientes. Si en su lugar fueran T y v, podemos transformar la igualdad (12.64) según,

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{v}{RT}\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$$

Podríamos ahora introducir en esta expresión la ecuación de estado y por integración, evaluar f en función de v y T. Ahora bien, puesto que $f \to P$ si $P \to o$ y es entonces $v \to \infty$, el intervalo de integración sería entre $\infty$ y v. Debido a su naturaleza logarítmica, algunos términos pueden no estar acotados en el límite cuando $v\to\infty$, de forma que es necesario buscar una solución alternativa.

La solución es muy sencilla teniendo en cuenta que, como hemos visto antes, $\phi \to 1$ cuando $P\to 0$ por lo que trataremos de encontrar una expresión para $\phi$ en vez de para f. Reordenando la ecuación anterior

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{P\,v}{RT}\right)_T - \frac{P}{RT}$$

y puesto que

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\ln\frac{P\,v}{RT}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial v}\right)_T + \frac{1}{v}$$

se tiene de estas dos igualdades que

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\ln\frac{f}{P}\right)_T = \frac{1}{v} - \frac{P}{RT} + \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{Pv}{RT} - \ln\frac{Pv}{RT}\right)_T$$

Integrando entre $\infty$ y v y puesto que cuando $v \to \infty$, $f/P \to 1$ y $Pv/RT \to$,1, resulta finalmente,

$$\ln\frac{f}{P} = \frac{1}{RT}\int_{\infty}^{v}\left(\frac{RT}{v} - P\right)dv + \frac{Pv}{RT} - 1 - \ln\frac{Pv}{RT} \qquad (12.75)$$

Esta ecuación es útil para el cálculo de la fugacidad, cuando se disponga de una ecuación térmica en la que aparezca la presión como función de v y T. Con ecuaciones como la de Beattie-Bridgman o Redlich-Kwong puede ser usada para calcular fugacidades en la fase de vapor, mientras que con una ecuación como la de Benedict-Webb-Rubin puede utilizarse para vapor o líquido.

# *BIBLIOGRAFÍA*

1. Balzhiser R.E., Samuels M.R. y Elliassen J.D., Termodinámica Química para Ingenieros, Cap. 6. Prentice-Hall Int., 1.974.

2. Smith J.M y Van Ness H.C., Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, Cap 6., Mc Graw-Hill, 1.980.

3. Modell M. y Reid C.R., Thermodynamics and its Applications, Cap 7, Prentice-Hall Int. 1.983.

4. Díaz Calleja R., Propiedades y correlaciones PVT de gases y líquidos, Publicaciones de la ETSIIV, Valencia 1.981.

5. Reid R.C., Prausnitz J.M. y Sherwood J.K., The properties of gases and liquids, Cap. 5, Mc Graw-Hill, 1.977.

6. Van Ness H.C. y Abbott M.M., Classical Thermodynamics of non electrolyte solutions, Cap 2, Mc Graw-Hill, 1.982.

7. Chao K.C. y Greenkorn R.A., Thermodynamics of fluids, Cap 3, Marcel Dekker, 1.975.

# LECCIÓN XIII CALIDAD DE LA ENERGÍA Y EXERGÍA

## XIII.1 DIFERENTES CALIDADES DE LA ENERGÍA.

Decíamos en la lección IX que un aspecto al que hace referencia el Segundo Principio es a la idea de la diferente calidad de la energía. Efectivamente, ésta se manifiesta bajo formas diversas; así hablamos de la energía mecánica (en sus variantes de energía cinética, potencial, elástica, etc.), eléctrica, calorífica, interna, etc. Estos distintos tipos de energía, si bien son todos equivalentes desde el punto de vista del Primer Principio, la consideración es diferente si se tiene en cuenta la perspectiva del Segundo Principio.

Hemos ya estudiado que el trabajo es una forma de energía de más calidad que el calor. En efecto, el trabajo puede transformarse íntegramente en calor, pero sólo una parte del calor cedido por un foco puede ser transformada en trabajo; el resto debe ser cedido a un foco de menor temperatura, siendo así que la fracción máxima de calor que puede ser convertida en trabajo viene definida por el rendimiento de Carnot.

Así pues, si bien según el Primer Principio una misma cantidad de energía, bien en forma de calor, o de trabajo, o de energía interna, etc., debería ser equivalente a otra, lo anteriormente dicho rompe esa simetría y permite atribuir a esas formas de energía un valor diferente; el trabajo es una forma de energía más noble, de mayor valor que el calor.

Esta distinción o jerarquización en cuanto a la calidad que hemos visto entre el trabajo y el calor se puede generalizar a las diversas formas en que se manifiesta la energía. Mientras que las transformaciones de unos tipos de energía en otros se realizan con facilidad y con unos rendimientos que pueden ser del 100%, por el contrario para otros tipos de energía el rendimiento de esas transformaciones es relativamente bajo, aún en el supuesto de que se realicen mediante procesos reversibles, Lo anteriormente expuesto nos pone en manifiesto que hay algo que distingue a las distintas formas de energía, en definitiva, que su calidad es diferente.

Debido precisamente a su interés, en el estudio de la Termodinámica se ha aceptado a la **capacidad de producir trabajo** como la medida de la calidad de la energía, de forma que el trabajo es la energía de comparación. Resulta entonces que según su "aptitud para el trabajo", se pueden clasificar las energías en dos grandes categorías: energías que en su totalidad son transformables en trabajo, tales como las distintas formas de la energía mecánica, la energía eléctrica, etc., a las que denominaremos de **calidad superior** y energías que sólo son parcialmente transformables en trabajo, como la energía interna, el calor, etc., a las que denominaremos de **calidad inferior**.

Ahora bien, la aptitud al trabajo no es más que un aspecto particular de una propiedad general de la energía, la de su aptitud para la transformación. Toda energía íntegramente transformable en trabajo es igualmente transformable en cualquier otra

forma de energía, mientras que una energía de calidad inferior y por tanto sólo parcialmente transformable en trabajo, será también parcialmente transformable en otra forma de energía.

En definitiva, cada tipo de energía podemos considerarlo constituido de dos partes: una es la directamente transformable en cualquier otro tipo (para las energías de calidad superior es la única presente) y el resto es energía no transformable. La parte transformable es lo que se denomina **energía útil o exergía**. Este último término fue acuñado por Z. Rant y su utilización se va extendiendo por los distintos países.

Como ya estudiaremos más adelante, a diferencia de la energía la exergía no se conserva, sino que es destruida en las irreversibilidades de los procesos reales. Generalmente, la ineficiencia de un dispositivo o un proceso es precisamente una consecuencia de esa destrucción.

Además de la energía transformable, existe la energía de la que no puede obtenerse trabajo, como por ejemplo, el calor a la temperatura ambiente o la energía interna de un fluido en equilibrio termodinámico con el medio ambiente. Esta energía que no tiene capacidad para ser transformada en trabajo no debe de ser considerada sin embargo como si no tuviera ningún interés. Piénsese, por ejemplo, en la posibilidad de “bombear” calor del ambiente mediante una bomba de calor para ser utilizado con fines de calefacción. En analogía con el término de exergía, Rant propuso designarla con el nombre de **anergía** que etimológicamente significa energía de la que no puede obtenerse trabajo.

La finalidad de esta lección es definir con toda claridad el concepto de exergía y poner de manifiesto el interés de la metodología exergética en el análisis termodinámico de los procesos y sistemas.

## XIII.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS PROCESOS INDUSTRIALES.

Como ya veremos más adelante, la introducción del concepto de exergía permite desarrollar un método de análisis de un gran interés en el estudio termodinámico de los procesos industriales, Los conceptos que forman parte de lo que de un modo genérico se entiende como métodos de análisis basados en el Segundo Principio, recogen de una manera formal y sistemática una serie de características que son comunes a los procesos industriales y de los que vamos a hacer una revisión.

Es objetivo de la Termodinámica establecer unos principios generales para fijar el óptimo en unas determinadas circunstancias y determinar así el máximo que se puede obtener de nuestras reservas naturales. Puesto que las reservas son limitadas, nuestro interés es conservarlas, en el sentido de que queremos utilizarlas de forma que podamos alcanzar los objetivos económicos con el menor desgaste de las mismas.

Una primera característica común a todos los procesos industriales es que todos ellos se realizan en la **atmósfera terrestre**. En la próxima sección profundizaremos sobre el modelo que adoptaremos para describir el medio ambiente.

Un segundo aspecto a tener en cuenta es que los procesos industriales son posibles gracias a que existen unas sustancias naturales que no están en equilibrio con esa atmósfera. Estas sustancias son precisamente las **fuentes naturales** de materias primas y energía. A diferencia de lo que ocurre con la atmósfera, a esas fuentes naturales les atribuimos un valor económico y somos conscientes de que no son inagotables. Provocando la modificación del estado termodinámico de esas fuentes en los procesos industriales, producimos trabajo y productos acabados, Ese trabajo o esas productos acabados son valiosos desde el punto de vista económico.

Un tercer e interesante aspecto es que, lo máximo que podemos obtener de una fuente se logra cuando reducimos su estado a uno de equilibrio termodinámico con la atmósfera. Cuando esto ocurre ya no es posible ningún proceso útil y por esta razón, diremos con algunos autores que el sistema ha alcanzado el **estado muerto**. Imponiendo una serie de condiciones a esa transformación, en concreto, que sea reversible, lograremos que el trabajo que se obtenga de esa fuente natural sea el máximo posible.

Finalmente, otro aspecto a considerar es que el trabajo obtenido de una fuente natural puede ser utilizado para trasformar el estado de un sistema presente pasivamente en la atmósfera, es decir, en equilibrio con ella, para conferirle así un **valor económico**.

Como conclusión de lo dicho anteriormente, podemos ya predecir que el trabajo que se puede obtener, o bien, el que se requiere en un proceso determinado, va a depender de los factores siguientes: 1) las características termodinámicas de la atmósfera, 2) el tipo de sistema considerado, 3) los tipos de interacción permitidos entre el sistema y la atmósfera, 4) el estado inicial y final y 5) el grado de irreversibilidad producido en el proceso.

Todo esto significa que el trabajo máximo que puede obtenerse de un sistema, lo que se denomina el trabajo disponible, no puede ser descrito en principio mediante una simple fórmula, ya que depende de diversas circunstancias. No obstante, podemos introducir unos modelos idealizados de atmósfera, sistema y tipos permitidos de interacción y de esta forma considerar todos los casos posibles dentro de un pequeño número de categorías.

## XIII.3 EL MODELO DE ATMÓSFERA.

Todos los procesos que vayamos a considerar tienen lugar en el seno del medio ambiente. Es claro que ese medio ambiente es tremendamente complejo, por lo que incluir todos sus detalles en un análisis no resultaría práctico. Por ello, para poder describirlo será necesario introducir ciertas simplificaciones, es decir, es necesario trabajar con modelos. Claro está que la validez y utilidad de un análisis que haga uso de tales modelos están limitadas por las idealizaciones introducidas al formularlos.

El modelo de atmósfera que vamos a adoptar se concibe como una unión de un **depósito térmico**, un **depósito de volumen** y un **depósito de masa**. Hemos dicho que un deposito térmico, por definición, sólo puede intercambiar calor, manteniendo constante su temperatura y además todos los procesos que pueda experimentar internamente son reversibles. Por consiguiente, si en un proceso dado, llamamos Q al calor cedido por la atmósfera a un cierto sistema ($Q > 0$), las variables termodinámicas energía y entropía de la atmósfera se modifican en la forma siguiente:

$$\Delta U_A = -Q$$

$$\Delta S_A = -\frac{Q}{T_a}$$

siendo $T_a$ su temperatura.

De modo similar, un depósito de volumen se define como un sistema que sólo puede intercambiar trabajo y que mantiene constante su presión; además, en él sólo son posibles procesos reversibles. Si llamamos $V_1$ y $V_2$ el volumen inicial y final de un sistema sumergido en la atmósfera, el trabajo intercambiado con ella es $W_A = P_a (V_2\text{-}V_1)$ y la variación del volumen y la energía de la atmósfera serán:

$$\Delta V_A = -(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U_A = P_a (V_2 - V_1)$$

Las características del depósito de masa se estudian en la Termodinámica de Sistemas Multicomponentes. Por ahora no nos es necesario tenerlas en cuenta, ya que el estudio que hagamos se va a referir a sistemas cerrados, de forma que las únicas interacciones posibles con la atmósfera supondrán intercambio de calor y/o trabajo, pero no de masa.

Para esta situación restringida, en la que la atmósfera es considerada como la suma de un depósito de energía y de volumen, la variación de sus variables extensivas en un proceso dado, están ligadas por la relación siguiente:

$$\Delta U_A = T_a \Delta S_A - P_a \Delta V_A \tag{13.1}$$

Aunque la atmósfera, por si sola, no es capaz de producir trabajo, determina a través del valor de sus variables intensivas $P_a$ y $T_a$, el potencial de trabajo del conjunto sistema-atmósfera. En efecto, el trabajo que se puede obtener de un cierto sistema se anula si no es posible ninguna interacción entre él y el ambiente, es decir, cuando se encuentra en el estado muerto. Por consiguiente, el trabajo máximo que pueda obtenerse de un sistema dependerá indudablemente de ese estado muerto de referencia.

La teoría termodinámica no indica cual es precisamente el sistema que debe desempeñar ese papel de depósito de energía y volumen, esto es, de atmósfera. En la mayor parte de las aplicaciones, la atmósfera es elegida por argumentos basados en la utilidad. Sin embargo, las dificultades se presentan en las aplicaciones de la exergía al análisis de los procesos químicos, cuando hay que considerar que, además de calor y trabajo, el sistema puede intercambiar masa. No obstante, este tipo de situaciones no las consideramos en este curso.

## XIII.4 CONCEPTO DE TRABAJO DISPONIBLE.

Consideremos un sistema cerrado y la atmósfera. El sistema compuesto formado por ambos subsistemas lo denominaremos sistema combinado. Vamos a limitar nuestra

atención, en primer lugar, a sistemas que interaccionan con la atmósfera a través de paredes rígidas y diatermánas y por supuesto impermeables, véase figura 13.1.

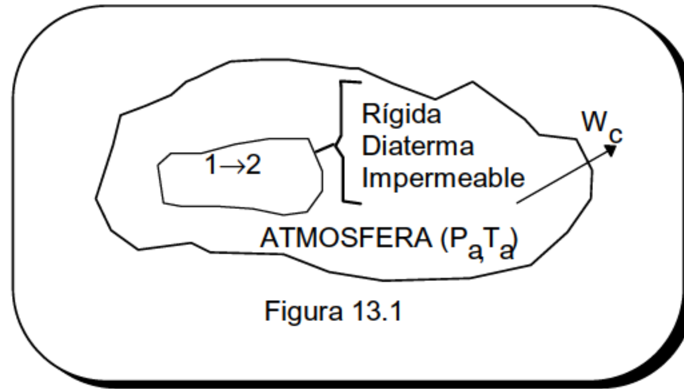



Figura 13.1

Supongamos que el sistema experimenta un proceso, en general irreversible, y sean 1 y 2 los estados inicial y final del mismo. Refiriéndonos al sistema combinado, el Primer Principio nos permite escribir que,

$$\Delta E_C = -W_C \tag{13.2}$$

donde $W_C$ es el trabajo intercambiado y

$$\Delta E_C = \Delta E + \Delta U_A = U_2 - U_1 + E_{C2} - E_{C1} + E_{P2} - E_{P1} + \Delta U_A \tag{13.3}$$

Teniendo en cuenta la relación (13.1), en la que $\Delta V_A = 0$ al ser la pared rígida, resulta:

$$-W_C = \Delta E + T_a \Delta S_A \tag{13.4}$$

De acuerdo con el Segundo Principio, se tiene que,

$$\Delta S + \Delta S_A = S_C \tag{13.5}$$

siendo $S_C$ la entropía producida en el sistema como consecuencia de las irreversibilidades. Efectivamente, en la atmósfera, no hay creación de entropía, de acuerdo con el modelo utilizado. Sustituyendo $\Delta S_A$ según la igualdad anterior en (13.4), se obtiene,

$$W_C = E_1 - E_2 - T_a(S_1 - S_2) - T_a S_C \tag{13.6}$$

y si no se consideran las variaciones de energía cinética y potencial, entonces:

$$W_C = U_1 - U_2 - T_a(S_1 - S_2) - T_a S_C \tag{13.7}$$

Puesto que según el Segundo Principio $S_c \geq 0$, resulta que,

$$W_C^{dis} = U_1 - U_2 - T_a(S_1 - S_2) \qquad (13.8)$$

siendo $W_C^{dis}$ el trabajo máximo que puede obtenerse del sistema combinado entre los estados 1 y 2, siendo $T_a$ la temperatura del ambiente.

Al estudiar la sección X.3 demostrábamos que, en cualquier proceso irreversible se obtiene menos trabajo que en uno reversible y que en todos los procesos reversibles que consideremos, el trabajo obtenido es el mismo. Mediante el análisis que ahora hemos efectuado se ha podido cuantificar ese trabajo máximo, así como la diferencia entre el trabajo máximo y el obtenido en un proceso irreversible, aspecto éste al que nos referiremos más adelante.

De conformidad con lo dicho en la sección X.3, vemos que el trabajo disponible es independiente de los detalles particulares del proceso reversible, ya que efectivamente se expresa en función de $\Delta U$ y $\Delta S$, además de la temperatura ambiental $T_a$. Cuando se está considerando un sistema simple, calcularemos ese trabajo a lo largo del proceso reversible consistente en una isoentrópica desde el estado 1 a la temperatura ambiental, un proceso isotermo a la temperatura $T_a$ y finalmente una segunda isoentrópica que nos lleva al sistema hasta el estado final 2 considerado.

Por el contrario, la creación de entropía $S_C$ no es una variable termodinámica; varia de un proceso irreversible a otro según las características del mismo, de forma que solamente podría ser determinado si se dispusiera de una información completa de los detalles del proceso particular considerado.

Aunque algunos autores denominan a $W_C^{dis}$ el trabajo máximo, parece preferible utilizar el término de trabajo disponible, ya que $W_C^{dis}$ no es un verdadero máximo con respecto a $S_C$. En efecto, cuando $W_C > 0$, $W_C^{dis}$ es el mayor valor de $W_C$ en el intervalo abierto $0 < S_C < \infty$; cuando $W_C < 0$, $\left|W_C^{dis}\right|$ es el menor valor en ese mismo intervalo. En ningún punto del intervalo se anula la derivada de $W_C$ respecto a $S_C$.

Es inmediato extender los resultados precedentes al caso más general en que el sistema además se deforma, de modo que la superficie que lo limita ya no es rígida sino móvil. La única modificación que habrá que considerar es la inclusión del trabajo $P_a$ $(V_2 - V_1)$, intercambiado entre el sistema y la atmósfera, de forma que la ecuación (13.4) se convierte ahora en:

$$W_C = -\Delta E + P_a \Delta V_A + T_a \Delta S_A \qquad (13.9)$$

por lo que el trabajo que se obtiene del sistema combinado es:

$$W_C = E_1 - E_2 - T_a \left(S_1 - S_2\right) + P_a \left(V_1 - V_2\right) - T_a S_C \qquad (13.10)$$

siendo el trabajo disponible,

$$W_C^{dis} = E_1 - E_2 - T_a \left(S_1 - S_2\right) + P_a \left(V_1 - V_2\right) \qquad (13.11)$$

y en el caso de que sean nulas las variaciones de energía cinética y potencial del sistema,

$$W_C^{dis} = U_1 - U_2 - T_a \left(S_1 - S_2\right) + P_a \left(V_1 - V_2\right) \qquad (13.12)$$

## XIII.5 DEFINICIÓN DE LA EXERGÍA FÍSICA (TERMOMECÁNICA).

Podemos ahora definir una nueva variable termodinámica a la que denominaremos **exergía física (o termomecánica)** y a la que representaremos con el símbolo B, siendo,

$$B = U - T_a S + P_a V - K \qquad (13.13)$$

donde K es una constante, cuyo valor será seleccionado de forma lógica más adelante. De acuerdo con esta definición, el trabajo que se obtiene del sistema combinado representado en la figura 13.1 (siendo nula la variación de energía cinética y potencial del sistema) es,

$$W_C = B_1 - B_2 - T_a S_C \qquad (13.14)$$

y el trabajo disponible,

$$W_C^{dis} = B_1 - B_2 \qquad (13.15)$$

En todas estas consideraciones venimos suponiendo que los estados 1 y 2 están ya definidos. La pregunta que ahora no podemos formular es: dado un sistema cerrado que se encuentra en un cierto estado 1 ¿qué condiciones se han de cumplir para poder obtener el máximo trabajo del sistema combinado?.

Desde luego, siempre que el estado final no sea un estado de equilibrio con la atmósfera, será posible considerar otro proceso adicional y obtener trabajo del sistema considerado. Esta posibilidad finaliza cuando el sistema alcanza la presión ambiental $P_a$ y la temperatura ambiental $T_a$. Siguiendo a Keenan, a ese estado lo denominaremos **estado muerto (restringido)**. Efectivamente, es un equilibrio restringido, en cuanto que el sistema alcanza el equilibrio térmico y mecánico con el ambiente, pero no el químico.

Para completar la respuesta a la pregunta, está claro que el proceso que experimente el sistema entre el estado inicial y ese estado muerto ha de ser un proceso reversible.

De acuerdo con estas ideas, definimos la **exergía física (termomecánica)** de un sistema diciendo que es el **trabajo disponible, cuando el estado final que alcanza el sistema es el estado muerto (restringido)**. Una consecuencia inmediata de esta definición es que debemos adoptar un valor nulo para la exergía física del sistema en el estado muerto restringido, es decir, $B_a = 0$. Esta condición fija, a su vez, la constante K que nos aparecía en la definición de B, ya que efectivamente,

$$K = U_a - T_a S_a + P_a V_a = G_a \tag{13.16}$$

de forma que esa constante aditiva es el potencial de Gibbs del sistema, cuando se encuentra a la presión y temperatura ambientales. Sustituyendo este valor de K en (13.13), resulta la siguiente expresión para la exergía física.

$$B = U - T_a S + P_a V - G_a$$

o también,

$$B = U - U_a - T_a (S - S_a) + P_a (V - V_a) \tag{13.17}$$

En conclusión, la exergía física de un sistema se puede considerar como la medida de su capacidad para realizar trabajo, dependiendo esa capacidad de la forma en que se encuentra acoplado con la atmósfera. Así, si la pared que lo limita fuera fija en lugar de móvil, hubiéramos obtenido que el máximo trabajo que se puede obtener del sistema combinado, es decir, la exergía física del sistema, sería:

$$B = U - U_a - T_a (S - S_a) = U - T_a S - F_a \tag{13.18}$$

que es evidentemente un caso particular de la expresión (13.17), cuando V = Va.

En cualquier caso, la exergía física así definida no puede nunca alcanzar un valor inferior a cero, es siempre positiva. En efecto, cuando un sistema cerrado se encuentra en un cierto estado de equilibrio, puede siempre modificar ese estado por interacción con el ambiente, hasta alcanzar el estado muerto restringido. Ese proceso se realiza como consecuencia del desequilibrio térmico y mecánico con el ambiente y puesto que se realiza reversiblemente siempre se obtendrá un trabajo del sistema combinado. Por consiguiente, $B > 0$, en todos los posibles estados en que $T \neq T_a$ y $P \neq P_a$. El valor mínimo de B, B=0, corresponde al estado muerto (restringido), es decir, cuando $T = T_a$ y $P = P_a$.

Así pues, para ciertos estados la exergía B puede ser mayor que la energía interna. Piénsese en un recipiente en cuyo interior hay un gas a una presión muy baja. Indudablemente este sistema nos permite obtener trabajo, ya que al abrir la llave de paso que pone el gas en comunicación con el aire atmosférico, se crea una corriente de aire como consecuencia de esa diferencia de presiones, que podría ser utilizada para obtener trabajo. Cuanto menor sea la presión, es decir, cuanto menor sea la masa de

gas contenida en el depósito, menor será su energía interna y mayor su exergía, es decir, mayor será el trabajo que puede ser obtenido.

Estrictamente, la exergía física B no es una variable termodinámica, ya que depende no sólo del estado del sistema, sino además de las condiciones ambientales $P_a$ y $T_a$. Ahora bien, fijadas esa presión y temperatura, el valor B depende únicamente del estado y por consiguiente, en este sentido, se le puede considerar como una variable termodinámica. Es una variable extensiva, de forma que la variable específica correspondiente será

$$b = \frac{B}{m} = u - u_a - T_a(s - s_a) + P_a(v - v_a) \qquad (13.19)$$

### XIII.5.1 DETERMINACIÓN DE LA EXERGÍA FÍSICA A LO LARGO DE DISTINTOS PROCESOS REVERSIBLES.

Con el fin de concretar las ideas expuestas anteriormente, vamos a demostrar cómo el trabajo que se obtiene de un sistema combinado a lo largo de un proceso reversible cualquiera (siendo el estado final del sistema el de equilibrio restringido con la atmósfera), coincide efectivamente con la expresión de la exergía (13.17).

En efecto, consideremos un sistema cerrado, consistente por ejemplo en una cierta masa de un gas, que se encuentra en un estado 1, siendo por ejemplo $P_1<P_a$ y $T_1<T_a$, véase el diagrama P-v de la figura 13.2.

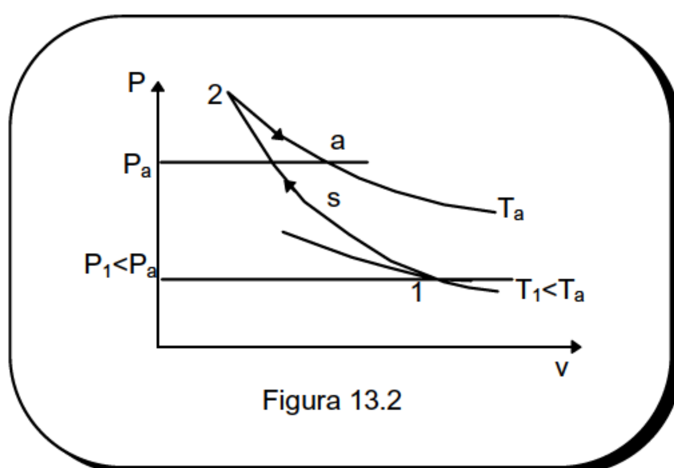


Figura 13.2

Sea el proceso reversible $1 \rightarrow 2 \rightarrow a$, consistente en una isoentrópica $1 \rightarrow 2$ hasta la temperatura ambiental, seguida de la isoterma $T_a$ de $2 \rightarrow a$. Para un sistema simple como al que nos referimos, y sin la intervención de ninguna máquina de Carnot auxiliar, éste es el único camino reversible para que el sistema alcance el estado muerto **a** ( $T_a$, $P_a$).

El trabajo intercambiado por el gas en el proceso 1 $\rightarrow$ 2 es:

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

Al comprimir el sistema, la atmósfera se expansiona y realiza el trabajo,

$$P_a \; \Delta V_a = P_a\left(V_1 - V_2\right)$$

de forma que el trabajo intercambiado por el sistema combinado, es decir, lo que se denomina el trabajo útil resulta ser

$$W_{C,12} = W_{12} - P_a \left(V_2 - V_1\right) \quad = \quad \int_{V_1}^{V_2} \left(P - P_a\right) dV$$

Según el Primer Principio, se tiene que:

$$-W_{12} = U_2 - U_1$$

y por tanto

$$W_{C,12} = U_1 - U_2 - P_a \left(V_2 - V_1\right)$$

El proceso 2 $\rightarrow$ a es una expansión isoterma hasta el estado muerto **a**. El intercambio de calor entre el sistema y la atmósfera se realiza a la temperatura $T_a$, de modo que según el Segundo Principio, se pueda escribir:

$$Q_{2a} = T_a \left(S_a - S_2\right) = T_a \left(S_a - S_1\right)$$

ya que $S_1 = S_2$, al ser el proceso 1 $\rightarrow$ 2 isoentrópico. Por otra parte, según el Primer Principio, el trabajo cedido por el sistema en este proceso isotermo es:

$$W_{2a} = Q_{2a} + U_2 - U_a$$

y el trabajo del sistema combinado resulta,

$$W_{C,2a} = \int_{V_2}^{V_a} \left(P - P_a\right) dV = U_2 - U_a + T_a\left(S_a - S_1\right) - P_a\left(V_a - V_2\right)$$

El trabajo total obtenido del sistema combinado es:

$$W_C = W_{C,12} + W_{C,2a} = \int_{V_1}^{V_2} \left(P - P_a\right) dV + \int_{V_2}^{V_a} \left(P - P_a\right) dV \qquad (13.20)$$

y sustituyendo las expresiones obtenidas, se puede también escribir

$$W_C = U_1 - U_a - T_a(S_1 - S_a) + P_a(V_1 - V_a)$$

que efectivamente coincide con la fórmula (13.17), que representa la exergía física. En esta deducción hemos considerado que las energías cinética y potencial gravitatoria del sistema en el estado 1 son nulas.

Puesto que la exergía es el trabajo útil que se obtiene en el proceso considerado, fórmula (13.20), en un diagrama P-v la exergía $b_1$ viene representada por el área $A_{12ab}$, véase figura 13.3. Como hemos dicho antes, cualquiera que sea el estado en que se encuentre el sistema, esa área es siempre positiva.

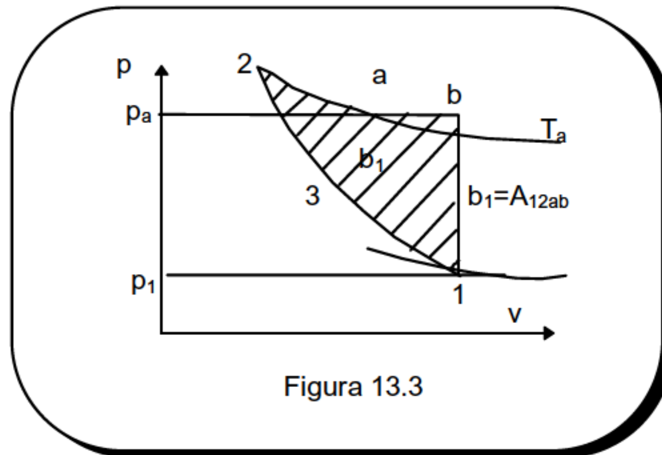



Figura 13.3

Si el sistema considerado en lugar de ser un gas fuera, por ejemplo, vapor recalentado, el estado muerto a se situaría entonces en la zona de líquido (en las condiciones ambientales habituales la fase estable del agua es la de líquido) y la exergía específica vendría representada en un diagrama P-v por el $A_{12ab}$ de la figura 13.4

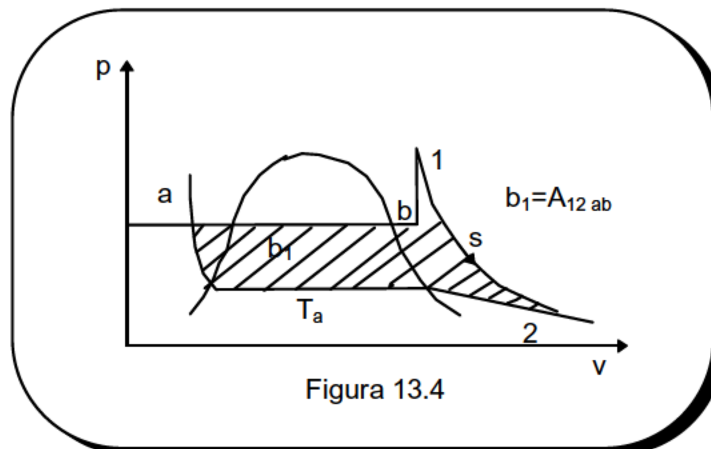



Figura 13.4

**Intercambio de calor por intermedio de máquinas Carnot.**

Vamos ahora a poner de manifiesto que cualquiera que sea el proceso reversible que se considere, el trabajo que se obtiene es el mismo y coincide efectivamente con $B_1$. Supongamos el proceso reversible que se muestra en la figura 13.5, consistente en una isoentrópica seguida de un proceso isócoro hasta alcanzar el estado a.

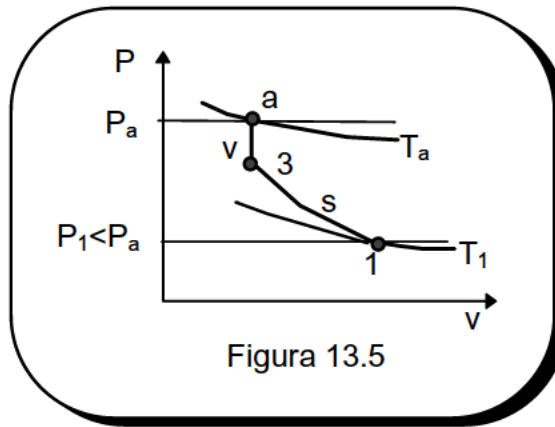


Figura 13.5

Para el proceso 1 → 3, el mismo razonamiento que anteriormente para el 1 →2, nos permite escribir,

$$W_{c13} = U_1 - U_3 - P_a (V_3 - V_1)$$

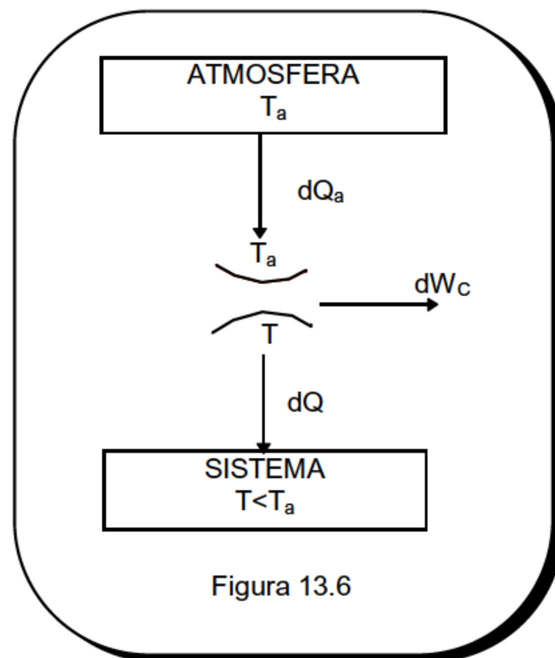


Figura 13.6

El proceso 3 → a se realiza a volumen constante, de forma que ni el sistema ni el ambiente intercambian trabajo volumétrico. Sin embargo, existe intercambio de calor y éste debe realizarse de modo reversible. Para ello, tenemos que considerar que esa transmisión de calor del ambiente al sistema se efectúa a través de una serie infinita de máquinas Carnot, que funcionan según unos ciclos infinitesimales en los que en cada

uno de ellos el foco caliente es la atmósfera y el foco frío el sistema, cuya temperatura va aumentando progresivamente de $T_3$ a $T_a$, ver figura 13.6.

Cuando la temperatura del sistema es T, el trabajo que se obtiene de la máquina de Carnot correspondiente es:

$$d\,W_C \;=\; -\left(dQ + dQ_a\right) \;=\; \left(\frac{T_a}{T} - 1\right)\, dQ > 0$$

y el trabajo total en el proceso 3 → a, será:

$$W_{C,3a} \;=\; \int_3^a \left(\frac{T_a}{T} - 1\right)\, dQ$$

Teniendo en cuenta que:

$$\int_3^a \frac{dQ}{T} \;=\; S_a - S_3 \;=\; S_a - S_1$$

y que

$$Q \;=\; U_a - U_3$$

resulta

$$W_{c,3a} = T_a\left(S_a - S_1\right) - \left(U_a - U_3\right)$$

Sumando este trabajo con el obtenido en el proceso 1 →3, resulta finalmente

$$W_c = W_{C,12} + W_{c,3a} = U_1 - U_a - T_a\left(S_1 - S_a\right) + P_a\left(V_1 - V_a\right)$$

resultando nuevamente la expresión correspondiente a la exergía física del sistema en el estado 1.

## XIII.6 DESTRUCCIÓN DE EXERGÍA EN LOS PROCESOS IRREVERSIBLES.

Nos referimos nuevamente a la situación descrita en la sección XIII.4. Veíamos entonces que, si considerábamos un proceso irreversible, el trabajo que se podía obtener del sistema combinado, una vez fijados los estados inicial y final 1 y 2, era menor que el que se obtendría en un proceso reversible cualquiera entre dichos estados. La diferencia

$$W_c^{dis} - W_c = T_a\, S_c \qquad (13.21)$$

es proporcional a la entropía creada en el sistema como consecuencia de las irreversibilidades y depende igualmente de la temperatura ambiental. Cuanto más irreversible sea un proceso, mayor será la creación de entropía y por lo tanto, el término de la derecha de la igualdad anterior será también mayor. Sustituyendo (13.15) en esta igualdad, se tiene

$$B_1 - B_2 = W_c + T_a S_c \qquad (13.22)$$

Esta expresión pone de manifiesto que el trabajo obtenido del sistema combinado en un proceso irreversible es menor que la disminución de exergía del sistema, ya que $S_c > 0$. Por lo tanto, el término $T_aS_c$, al que representamos con el símbolo I y al que algunos autores le denominan irreversibilidad, representa la **destrucción de exergía** en el sistema. A la igualdad (13.22) se le suele conocer como la **ecuación de Gouy Stodola**.

En conclusión, el trabajo útil que se obtiene en un proceso irreversible entre dos estados cualesquiera 1 y 2 es menor que la disminución de la exergía física del sistema, menor precisamente en el término I, que representa entonces la exergía destruida en el proceso. Puesto que 1 y 2 son dos estados cualesquiera, (13.22) se puede también interpretar diciendo que el trabajo que hay que suministrar al sistema para que pase del estado 1 al 2 es mayor (en valor absoluto) que el aumento de exergía que experimenta (que es precisamente el mínimo trabajo necesario), mayor en el término que representa la irreversibilidad I.

Una situación límite se presenta cuando la exergía de un sistema es completamente destruida. Esto ocurriría cuando se alcanzase el estado muerto y no se hubiese obtenido ningún trabajo del sistema combinado, por ejemplo, cuando tiene lugar un cambio de estado espontáneo.

Un sencillo ejemplo permite aclarar esta idea. Supongamos un sistema constituido por dos subsistemas. Uno de ellos es un gas ideal, está integrado por N moles a la temperatura $T_a+\Delta T$ y ocupa un volumen $V_a$, siendo $V_a = NR\,T_a/P_a$. El otro subsistema es también un gas ideal, igualmente constituido por N moles a la temperatura $T_a-\Delta T$ ocupando el mismo volumen $V_a$. Inicialmente este sistema tiene una capacidad de producir trabajo, que es la suma de la exergía de los dos subsistemas.

Supongamos que tiene lugar un intercambio de calor entre ambos, de forma que si no hay calor ni trabajo intercambiados con el medio exterior, el equilibrio final se alcanza cuando la temperatura de los dos subsistemas es $T_a$. Así, cuando ese proceso espontáneo finaliza el sistema está en el estado muerto, habiéndose destruido totalmente todo el potencial de trabajo que tenía inicialmente y que estaba reflejado por el valor de su exergía.

En conclusión, tanto en un proceso reversible como en uno irreversible hay conservación de la energía, pues se satisface el Primer Principio. Además, en un proceso reversible, la calidad de esa energía se conserva, es decir, la exergía antes del proceso coincide con la exergía de después. Por el contrario, en un proceso irreversible hay destrucción de exergía, de manera que se produce una degradación en la calidad de la energía. Por consiguiente, la exergía antes de realizarse el proceso es mayor que la que se puede contabilizar después.

Las irreversibilidades, bien sean mecánicas, térmicas o químicas, originan destrucción de exergía, **degradación de la calidad de la energía**. Éste es, en definitiva, el significado de la irreversibilidad de mayor interés para un ingeniero, preocupado por la eficiencia de los procesos.

## XIII.7 BALANCE DE EXERGÍA EN UN SISTEMA CERRADO.

Un sistema cerrado en un cierto estado puede alcanzar otros estados de equilibrio por intercambio de calor y/o trabajo con otros sistemas, que no tienen porqué incluir necesariamente al ambiente. Puesto que la exergía del sistema en ese nuevo estado es diferente, ello significa que puede ser alterada por medio de tales interacciones.

En esta sección estudiamos precisamente la relación entre la variación de exergía experimentada por el sistema y el intercambio de energía con el medio exterior. Para ello, vamos a proceder de un modo progresivo, considerando en primer lugar que sólo hay intercambio de calor, después sólo trabajo y por último nos referiremos a la situación más general, cuando el sistema intercambia calor y trabajo con el medio exterior.

### XIII.7.1 INTERCAMBIO DE CALOR. FLUJO DE EXERGÍA ASOCIADO AL CALOR.

Sea un sistema inicialmente en el estado muerto, que es calentado o enfriado a volumen constante mediante intercambio de calor con otro sistema y sea Q el calor total intercambiado. Tanto si es calentado como enfriado, el estado final, al que llamaremos f, tiene una exergía positiva, ya que su temperatura es diferente a la del ambiente; es decir, tanto si $T_f > T_a$ como si $T_f < T_a$, la exergía del sistema ha aumentado.

En primer lugar, vamos a suponer que en ese intercambio de calor el sistema experimenta un proceso interiormente reversible. Tal y como veíamos en la sección XIII.5, para valorar la exergía del estado final f, consideraremos un proceso reversible desde f hasta el estado muerto a y calcularemos el trabajo útil obtenido a lo largo del mismo.

El proceso reversible elegido va a ser un enfriamiento isócoro (cuando $T_f > T_a$), intercambiando calor con el ambiente a través de una serie de máquinas de Carnot, tal como en XIII .5.1. El trabajo total que se obtiene es la suma de los trabajos de cada una de esas máquinas, es decir

$$\int_f^a \left( \frac{T_a}{T} - 1 \right) dQ_i$$

donde $dQ_i$ es el calor intercambiado entre el sistema y la máquina de Carnot, en el ciclo infinitesimal considerado. Puesto que los dos procesos a $\rightarrow$ f y f $\rightarrow$ a siguen el mismo camino termodinámico, aunque en sentidos opuestos, se cumple que,

$$\int_f^a \frac{dQ_i}{T} = -\int_a^f \frac{dQ}{T}$$

y además

$$Q_i = - Q$$

Por consiguiente, el trabajo total obtenido se puede escribir,

$$\int_a^f \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) dQ \qquad (13.23)$$

Esta expresión representa la exergía del sistema en el estado final. Puesto que es debida al calor intercambiado, es lógico considerar que (13.23) representa el **flujo de exergía asociado al intercambio de calor**. Si mientras tiene lugar ese intercambio, la temperatura del sistema se mantuviera constante e igual a T, el flujo de exergía sería

$$\left(1 - \frac{T_a}{T}\right) Q \qquad (13.24)$$

es decir, el rendimiento de Carnot multiplicado por el calor intercambiado.

Algunos autores introducen el concepto de exergía del calor, directamente a partir de las ideas de Carnot. En efecto, siendo T y $T_o$ las temperaturas respectivas de los focos caliente y frío de una máquina de Carnot y Q el calor cedido por el foco caliente, el trabajo obtenido en dicha máquina es

$$\left(1 - \frac{T_o}{T}\right) Q$$

de forma que cuando el foco frío es el ambiente, entonces $T_0 = T_a$ y la expresión anterior coincide con la (13.24).

En este sentido, (13.24) representa el máximo trabajo que puede obtenerse en una máquina térmica, siendo Q el calor cedido por el foco caliente y T, $T_a$ las temperaturas de los focos caliente y frío respectivamente. Como hemos dicho anteriormente, Rant propuso el nombre de anergía para designar a aquella parte de la energía que no puede transformarse en trabajo, de modo que la anergía del calor Q es $(T_a /T)\cdot Q$.

Generalizando, supongamos un sistema en el estado 1 que intercambia calor reversiblemente (no hay intercambio de trabajo) hasta el estado final 2. Según (13.23) se tiene,

$$B_2 - B_1 = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) dQ \qquad (13.25)$$

De acuerdo con esta ecuación, cuando la temperatura del sistema es $T > T_a$, si el sistema recibe calor del exterior ($Q > 0$) su energía evidentemente aumenta y también lo hace su exergía, mientras que si es el sistema el que cede el calor ($Q < 0$), su energía disminuye e igualmente también disminuye su exergía. Ahora bien, cuando la temperatura del sistema es inferior a la ambiental $T < T_a$, si el sistema recibe calor su energía desde luego aumenta, pero ahora la integral de (13.25) toma un valor negativo y por lo tanto, la exergía disminuye. Por el contrario, si el sistema cede calor y por consiguiente su energía disminuye, la exergía aumenta.

Estas conclusiones que son consecuencia directa de la interpretación algebraica de la ecuación (13.25), tienen efectivamente un significado que corresponde plenamente a la realidad. Así, la extracción de calor de un sistema que se encuentra por debajo de la temperatura ambiental, es decir, la producción de frío, no se realiza más que por la aportación de trabajo con una máquina frigorífica. Por otra parte, si un sistema a baja temperatura recibe calor, sus condiciones se van aproximando a las del ambiente y efectivamente ello significa que su exergía va disminuyendo.

La figura 13.6 representa $\left|1 - \frac{T_a}{T}\right|$ en función de la temperatura T. Como puede apreciarse, para T > Ta, cuanto mayor sea T mayor es el flujo de exergía y en el límite, cuando $T \to \infty$, ese flujo de exergía se identifica con el de energía. Para T = Ta, su valor es nulo. Estas consideraciones nos permiten afirmar que el calor es una forma de energía de calidad inferior, ya que solamente en el límite en que la temperatura tiende a infinito, el flujo de exergía coincide con el de energía.

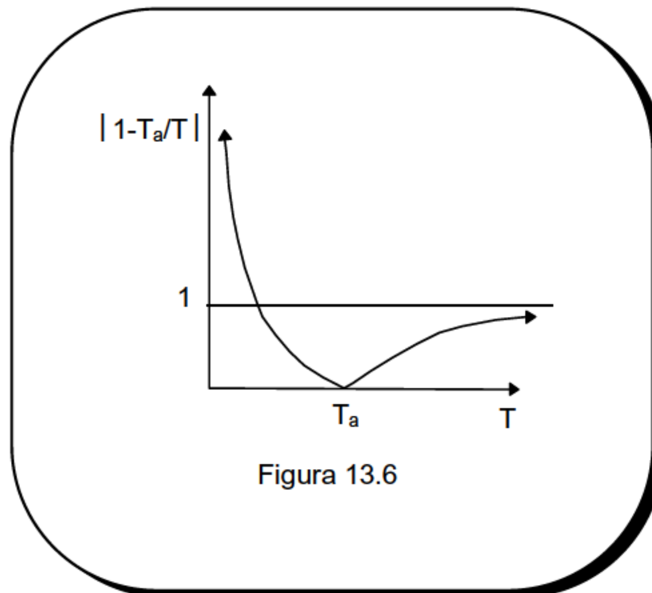


Figura 13.6

Ahora bien, si nos referimos al rango de temperaturas en que $T < T_a$, vemos que la función crece muy rápidamente, tendiendo asintóticamente a infinito cuando la temperatura tiende al cero absoluto. Por lo tanto, para un mismo enfriamiento, cuanto

menor es la temperatura del sistema tanto mayor es su aumento de exergía. Así pues, la forma de la gráfica explica la frase "el frío tiene más valor que el calor ".

Para finalizar, supongamos que ese proceso entre los estados 1 y 2 sea interiormente irreversible y vamos a llamar $T_S$ a la temperatura de la zona de la superficie del sistema a través de la cual tiene lugar el intercambio de calor. El flujo de exergía asociado con el intercambio de calor es ahora

$$\int_1^2 \left(1 - \frac{T_a}{T_s}\right) dQ'$$

siendo Q' el calor total intercambiado. La variación de exergía del sistema es evidentemente $B_2$ - $B_1$, verificándose la desigualdad siguiente,

$$\Delta B < \int_1^2 \left(1 - \frac{T_a}{T_s}\right) dQ'$$

En efecto, teniendo en cuenta que Q' = $\Delta$ U y que,

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ'}{T_s} + S_C$$

se tiene,

$$\Delta B = \Delta U - T_a \, \Delta S = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_a}{T_s}\right) dQ' - T_a \, S_C \qquad (13.26)$$

ecuación del balance de exergía en el proceso irreversible considerado. Efectivamente, el aumento de exergía del sistema es menor que la exergía aportada por la energía calorífica, menor precisamente en $T_a \cdot S_c$ que es la exergía destruida. También se puede interpretar la ecuación diciendo que la disminución de exergía del sistema es menor que el flujo de exergía cedido, debido a la destrucción que se produce en el sistema.

### XIII.7.2 INTERCAMBIO DE TRABAJO.

Consideremos un sistema cerrado inicialmente en el estado muerto, que intercambia trabajo adiabáticamente con el exterior y sea -W el trabajo realizado sobre el sistema. El estado final que el sistema alcanza en esa interacción lo denominamos f.

Supongamos, en primer lugar, que el proceso es interiormente reversible. Tal y como hemos dicho anteriormente, para determinar la exergía en ese estado f utilizaremos un proceso reversible auxiliar que lleve al sistema hasta el estado muerto. La elección más conveniente es un proceso adiabático, siendo el trabajo obtenido del sistema combinado en ese proceso,

$$W_i \ - \ P_a \left(V_a \ - \ V_f\right)$$

Puesto que $W_i$ = -W, se tiene que el trabajo obtenido del sistema combinado cuando el sistema cerrado considerado está en el estado f es,

$$-\left[W - \ P_a \left(V_f \ - \ V_a\right)\right]$$

que puede por tanto interpretarse como el flujo de exergía asociado al trabajo -W.

Por consiguiente, si consideramos un sistema que se encuentra en un estado 1 y experimenta un proceso adiabático interiormente reversible hasta el estado 2, siendo $W_{12}$ el trabajo cedido, podemos escribir,

$$B_2 - B_1 = -\left[W_{12} - \ P_a \left(V_2 \ - \ V_1\right)\right]$$

Si durante la interacción adiabática hubiera irreversibilidades internas en el sistema, habría destrucción de exergía. En este caso, puesto que la variación de entropía del sistema sería $\Delta S = S_c > 0$ y puesto que $-W_{12} = \Delta U$, el balance de exergía resultaría:

$$B_2 - B_1 = -\left[W_{12} - \ P_a \left(V_2 \ - \ V_1\right)\right] \quad - I \qquad (13.27)$$

## XIII.7.3 INTERCAMBIO DE CALOR Y DE TRABAJO.

En una situación general, un sistema cerrado puede intercambiar tanto calor como trabajo con los otros sistemas, entre los que puede o no estar incluida la atmósfera. En esas interacciones, además de las irreversibilidades en el sistema, las habrá también en el medio exterior con el que interacciona. Sin embargo, los balances de exergía que venimos haciendo se refieren al sistema, de modo que el término de irreversibilidad refleja la destrucción de exergía debida a las irreversibilidades internas, no las que tienen lugar en los otros sistemas con los que interacciona.

Sea un proceso entre los estados 1 y 2. Considerando las variaciones de energía cinética y potencial que pueda experimentar el sistema, según el Primer Principio se tiene

$$\Delta U \ + \ \Delta E_c \ + \ \Delta E_p \ = \ Q_{12} \ - \ W_{12}$$

mientras que el Segundo Principio nos permite escribir:

$$\Delta S \ = \ \int_1^2 \frac{dQ}{T_s} + S_C$$

Combinando linealmente la primera ecuación con la segunda multiplica por $T_a$ y restando a ambos miembros de la igualdad $P_a \, \Delta V$, resulta

$$\Delta B + \Delta E_c + \Delta E_p = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_a}{T_s}\right) dQ - \left(W_{12} - P_a \Delta V\right) - I \qquad (13.28)$$

La ecuación (13.28) es el balance general de exergía referido al sistema cerrado en el proceso 1→2. En efecto, el término de la izquierda representa la variación de la exergía física, más la de la energía cinética y potencial que son formas de energía mecánica y por consiguiente de calidad superior. El primer término de la derecha es el flujo de exergía asociado al calor intercambiado, el segundo al trabajo y el tercero es la exergía destruida en el sistema.

Si en lugar de (13.28), expresamos el balance de exergía referido a la unidad de tiempo, tendríamos,

$$\frac{d}{dt}\left(B + E_C + E_P\right) = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_a}{T_s}\right) d\dot{Q} - \left(\dot{W} - P_a \dot{V}\right) - \dot{I} \qquad (13.29)$$

Un caso particular de interés se presenta cuando la anterior ecuación se puede escribir

$$\frac{d}{dt}\left(B + E_C + E_P\right) = \sum_j \left(1 - \frac{T_a}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \left(\dot{W} - P_a \dot{V}\right) - \dot{I} \qquad (13.30)$$

donde Tj es la temperatura de aquella porción de la superficie del sistema en la que el calor intercambiado por unidad de tiempo es $\dot{Q}_j$. En estas ecuaciones, $\dot{W}$ es el trabajo intercambiado en la unidad de tiempo, $\dot{V}$ la velocidad de variación de volumen e $\dot{I}$ la velocidad de destrucción de exergía en el sistema.

## XIII.8 ALGUNOS EJEMPLOS DE BALANCES DE EXERGÍA.

En la sección anterior hemos obtenido una serie de ecuaciones, (13.28) a (13.30), que reflejan el balance de exergía en un sistema cerrado. Finalizamos esta lección presentado unos ejemplos sencillos de aplicación de esas ecuaciones.

**Trabajo de rozamiento cedido al gas de un depósito.**

Supongamos un depósito rígido de paredes adiabáticas que contiene en su interior una masa m de un gas, al que lo podemos modelizar como un gas ideal, siendo su calor específico constante. Una rueda de álabes sumergida en el depósito y accionada por un motor gira durante un cierto tiempo Δt, siendo N la potencia transmitida a través del eje, ver figura 13.7.

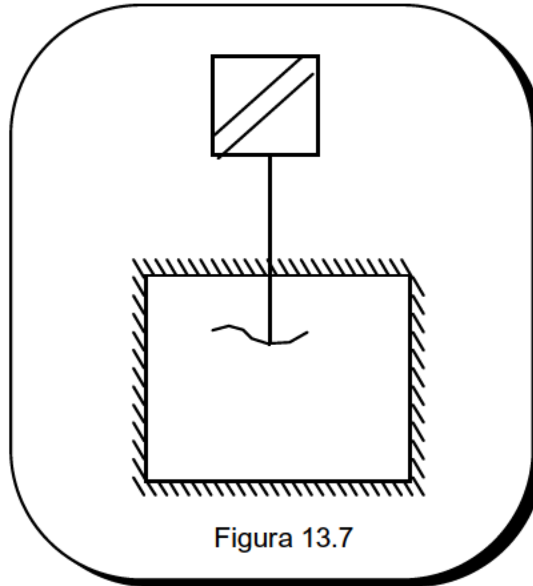


Figura 13.7

La temperatura final que alcanza el gas se obtiene a partir de un balance de energía, siendo

$$|N|\,\Delta t = \Delta U = mc_v\,(T_2 - T_1)$$

y por tanto

$$T_2 = T_1 + |N|\,\Delta t / mc_v$$

Aplicando la ecuación del balance de exergía (13.28), puesto que no hay calor intercambiado y además $\Delta V = 0$, resulta,

$$\Delta B = |N|\,\Delta t - I$$

Por consiguiente, la destrucción de exergía es

$$I = |N|\,\Delta t - (\Delta U - T_a\,\Delta S) = T_a\,\Delta S$$

que efectivamente coincide con la fórmula de Gouy-Stodola. En función de la temperatura inicial y final, esta destrucción es:

$$I = T_a\,mc_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

## Calentamiento del líquido de un depósito mediante una resistencia eléctrica.

Sea un depósito de paredes rígidas que contiene un líquido incompresible, por ejemplo, agua. Una resistencia eléctrica sumergida en el depósito y conectada a una batería eleva la temperatura del agua desde $T_1$ a $T_2 = T_1 + \Delta T$, véase la figura 13.8.

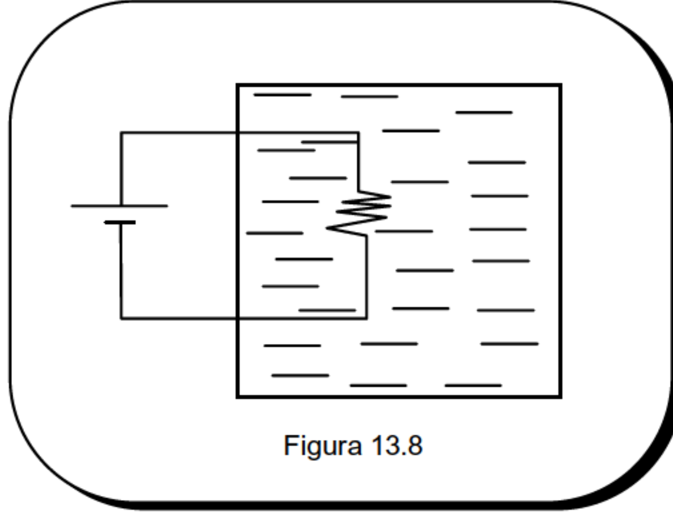


Figura 13.8

Considerando como sistema el agua más la resistencia eléctrica (cuya capacidad térmica se supondrá despreciable), existe un intercambio de trabajo (eléctrico) entre el sistema y la batería. Supongamos que en ese calentamiento, que dura el intervalo $\Delta t$, el trabajo intercambiado sea $W_e$ ($W_e < 0$). Al mismo tiempo, debido a un aislamiento térmico del depósito insuficiente, existe un calor Q cedido al ambiente ($Q<0$), verificándose que,

$$\Delta U = m c \Delta T = Q - W_e$$

donde m es la masa del agua almacenada y c su calor específico.

Haciendo un balance de exergía, según la ecuación (13.28) se tiene,

$$\Delta B = \int_{t}^{t+\Delta t} \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) \dot{Q}\, dt - W_e - I$$

Desde el punto de vista del Primer Principio, el rendimiento del proceso de calentamiento descrito lo definiríamos en la forma siguiente:

$$\eta = \frac{\Delta U}{|W_e|} = \frac{m c \Delta T}{|W_e|}$$

Teniendo presente la idea de la diferente calidad de la energía, es decir, bajo la perspectiva del Segundo Principio, podríamos definir la eficiencia de este proceso según,

$$\phi = \frac{\Delta B}{|W_e|}$$

El numerador de esta expresión representa la mínima exergía requerida para realizar el objetivo técnico propuesto, que en este caso es el calentamiento del agua. Cualquiera que sea el método que se utilice, la exergía mínima es $\Delta$ B. El denominador es la exergía que se ha aportado en el proceso particular utilizado. Por consiguiente, para lograr un valor de la eficiencia elevado, habrá que lograr que la exergía utilizada se aproxime lo más posible a la mínima requerida.

Relacionando ambas expresiones del rendimiento, resulta:

$$\phi = \eta \left[ 1 - \frac{T_a}{\Delta T} \ln \left( \frac{T_1 + \Delta T}{T_1} \right) \right]$$

Así, para $T_a = T_1 = 290$ K y siendo $\Delta T = 60$ K, se obtiene:

$$\phi = 0{,}09$$

Por consiguiente, aunque no hubiera cesión de calor al ambiente ($\eta$=100%), el rendimiento exergético o eficiencia seguiría siendo muy bajo. Hay una gran destrucción de exergía en la conversión de una energía de elevada calidad, como es la energía eléctrica, en energía térmica a baja temperatura. Si además tuviéramos en cuenta la eficiencia en la generación y distribución de esa energía eléctrica, es decir, si incluimos el coeficiente,

$$\phi_e = \frac{|W_e|}{B_C}$$

donde $B_c$ es la exergía del combustible utilizado, resultaría que la eficiencia total del proceso de calentamiento considerado es,

$$\phi_T = \frac{\Delta B}{B_c} = \phi \phi_e$$

donde el coeficiente $\phi_e$ oscila alrededor de 0,4.

En definitiva, estos resultados nos indican que se pueden lograr importantes ahorros de combustible utilizando otros métodos distintos para el calentamiento del agua; por ejemplo, aprovechando calores residuales, mediante instalaciones solares, etc. Generalmente, estos sistemas requieren una mayor inversión inicial, por lo que en cada caso habrá que realizar un estudio económico detallado para comparar los ahorros de combustible logrados con la sobreinversión necesaria.

**Transmisión de calor a través de una barra conductora**.

Nos referimos nuevamente al ejemplo que estudiábamos en la sección X.9. Se trata de una barra de un material conductor, a lo largo de la cual hay un intercambio de calor $\dot{Q}$ entre dos depósitos térmicos de temperaturas $T_1$ y $T_2$. La barra está recubierta de un aislante, de modo que sólo hay transmisión de calor a lo largo de su eje. Después de un tiempo de poner en comunicación térmica ambos depósitos, se alcanza un estado estacionario.

Haciendo el balance de exergía en la barra para ese estado estacionario, según la ecuación (13.30) resulta:

$$\dot{I} = \left(1 - \frac{T_a}{T_1}\right) \left|\dot{Q}\right| - \left(1 - \frac{T_a}{T_2}\right) \left|\dot{Q}\right|$$

es decir,

$$\dot{I} = T_a \left|\dot{Q}\right| \frac{T_1 - T_2}{T_1\ T_2} \qquad (13.31)$$

Evidentemente, este mismo resultado se podría haber obtenido directamente mediante la aplicación de la fórmula de Gouy-Stodola, esto es, multiplicando la temperatura Ta por la expresión obtenida en la lección X para la creación de entropía en la barra.

Si en lugar de la barra, consideramos como sistema el conjunto de la barra más los dos depósitos térmicos, del balance de exergía se obtiene,

$$\dot{B}_1 + \dot{B}_2 = -\dot{I}$$

donde

$$\dot{B}_1 = \dot{U}_1 - T_a \dot{S}_1 = -\left(1 - \frac{T_a}{T_1}\right) \left|\dot{Q}\right|$$

y

$$\dot{B}_2 = \dot{U}_2 - T_a \dot{S}_2 = \left(-1 - \frac{T_a}{T_2}\right) \left|\dot{Q}\right|$$

son las variaciones de exergía de los depósitos térmicos por unidad de tiempo. Sustituyendo estos valores en la ecuación del balance, resulta nuevamente la expresión (13.31) para la destrucción de exergía.

# *BIBLIOGRAFÍA*


1. Roller 0., The Early Development of the Concepts of Temperature and Heat, Harvard Univ. Press, 1.950.

2. Brown S.C., Count Rumford, physicist extraordinary, Doubleday, 1.962.

3. Tisza L., Generalized Thermodynamics, MIT. Press, 1.966.

4. Carnot S., Sur la Puissance Motrice du Feu, París, 1.824.

5. Holton G., Roller D., Foundations of Modern Physical Science, Addison-Wesley, 1.958.

6. Landsberg P.T., Thermodynamics with Quantum Statistical Illustrations, Inter-science, 1.961.

7. Lewis G.N., Randall M., Thermodynamics, 2ª ed, Mc Graw-Hill, 1.961.

8. Truesdell C., Termodinámica Racional, Reverté, 1.973.

9. Hatsopoulos G.N. y Keenan J.H., Principles of General Thermodynamics, R. Krieger Publ., 1.983.

# LECCIÓN XIV DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS DE MAYOR INTERÉS

## XIV.1 INTRODUCCIÓN.

En la lección V nos hemos referido a los diagramas de fase P-v, v-T y P-T, que resultan de proyectar la superficie P-v-T sobre los tres planos coordenados y que son la representación gráfica de la ecuación térmica de estado de la sustancia considerada.

Una vez que ha sido ya estudiado con todo detalle el interés y significado de la variable entropía, vamos a referirnos en esta lección a dos diagramas termodinámicos de gran interés, en los que la entropía es elegida como una de las variables independientes. Además consideramos también el diagrama log.P-h, de gran aplicación, fundamentalmente en la técnica frigorífica y los diagramas que utilizan la exergía física de flujo en uno de sus ejes, variable termodinámica cuya definición y significado ya han sido expuestos en la lección XIII.

Sabemos que para definir el estado de equilibrio de una sustancia pura homogénea se necesitan dos variables, por tanto, se pueden construir diagramas en los que las variables independientes elegidas, que son las que se representan sobre los ejes de coordenadas, son dos cualquiera. Representados los valores de estas variables, se construirá en el diagrama las líneas isotermas, isócoras, isoentálpicas, etc. No obstante, la mayoría de estos posibles diagramas son de muy poco interés.

El diagrama temperatura-entropía, también llamado diagrama del calor y el de entalpía-entropía o diagrama de Mollier, permiten obtener una representación muy clara de las propiedades de las sustancias, particularmente en el límite de la transición de fase líquido-vapor y en la zona de vapor. En especial, el diagrama de Mollier resulta en la práctica muy útil y ha sido ampliamente utilizado en el diseño de plantas de vapor y refrigeración. Hoy en día, con las posibilidades de los ordenadores, su empleo ha sido reemplazado para tales fines por programas de cálculo que permiten obtener con gran precisión las propiedades de las sustancias. No obstante, estos diagramas continúan siendo una valiosa herramienta para el ingeniero.

## XIV.2 EL DIAGRAMA TEMPERATURA-ENTROPÍA.

En este diagrama, la temperatura se representa sobre el eje de ordenadas y la entropía sobre el de abscisas. De la misma forma que en un diagrama P-v el trabajo intercambiado en un proceso reversible corresponde al área que limita la línea del proceso, análogamente en un T-s esa área se representa por el calor intercambiado. Por esta razón, también se le denomina diagrama del calor.

En efecto, consideramos el proceso reversible 1 $\rightarrow$ 2 representado en la figura 14.1. Un elemento de área comprendido entre la línea del proceso y el eje de abscisas es igual a Tds y por tanto dq. En definitiva, el calor:

$$q_{12} = \int_1^2 Tds$$

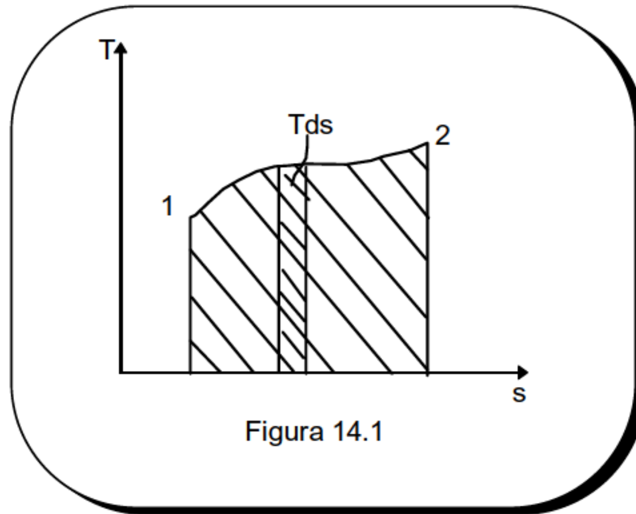


Figura 14.1

viene representado por el área rayada de la figura.

En el caso de un proceso cíclico, se tiene evidentemente:

$$\oint T \cdot ds = q$$

de forma que el área comprendida dentro de la línea cerrada que representa el ciclo corresponde al calor total intercambiado, figura 14.2. Esta área es positiva si el ciclo es recorrido en el sentido de las agujas de un reloj y negativa en el caso contrario. Por otra parte, es obvio que:

$$w = \int P\,d\,v = \int T\,ds = q \tag{14.1}$$

Por consiguiente, el área comprendida dentro de la línea cerrada que representa el proceso en el diagrama P-v y el área correspondiente en el T-s tienen el mismo valor. Podemos decir que el jacobiano de la transformación (P,v) $\rightarrow$ (T,s) es constante e igual a la unidad, es decir:

$$\frac{\partial\ (P, v)}{\partial\ (T, s)} = 1$$

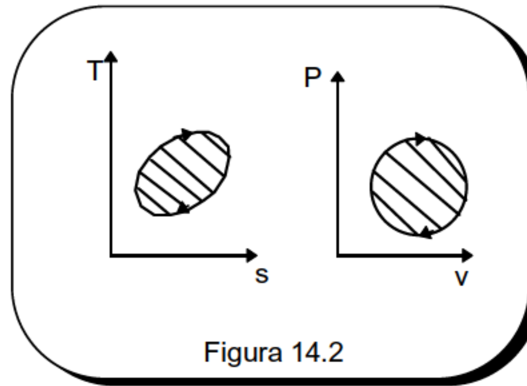


Figura 14.2

Para un proceso cuasiestático en el que están presentes efectos disipativos, puesto que el trabajo intercambiado viene dado por la expresión:

$$w_{12} = \int P\, d\, v - \left| w_{r12} \right|$$

y dado que sigue siendo válida la relación entre las variables siguientes:

$$\int_1^2 Tds - \int_1^2 Pdv = \Delta u$$

se tiene:

$$\int_1^2 Tds = q_{12} + \left| w_{r12} \right| \qquad (14.2)$$

de forma que el área resultante debajo de la línea que representa el proceso es la suma del calor intercambiado y del trabajo de rozamiento.

En un proceso adiabático, la entropía del sistema aumenta, así que el estado final debe encontrarse siempre a la derecha del inicial. Según (14.2) el área debajo de la línea del proceso representa el trabajo de rozamiento. En el caso límite, cuando no existen efectos disipativos, la entropía es constante y por consiguiente el proceso vendrá representado por una línea vertical.

### XIV.2.1 EL DIAGRAMA T-S PARA UN GAS IDEAL.

Los diagramas T-s para gases ideales se construyen fácilmente, ya que presentan unas relaciones geométricas muy sencillas. En efecto, las líneas de energía interna constante y entalpía constante son horizontales, ya que ambas variables dependen únicamente de la temperatura. Las líneas isócoras se deducen a partir de la forma diferencial siguiente:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

que fue obtenida en la lección XII. Eligiendo un estado de referencia $P_o$, $v_o$, $T_o$ y haciendo arbitrariamente $h_o = s_o = 0$, podemos integrar la ecuación anterior, de forma que suponiendo constante el calor específico, resulta:

$$s\left(v, T\right) = c_v \ln \frac{T}{T_o} + R \ln \frac{v}{v_o}$$

Así pues, las isócoras para un gas ideal monoatómico vienen representadas por la ecuación siguiente:

$$T = T_o \left( \frac{v_o}{v} \right)^{\gamma - 1} \exp \left( \frac{s}{c_v} \right) \tag{14.3}$$

Se trata por consiguiente de curvas exponenciales, en las que cuando se produce un cambio de parámetro de $v_1$ a $v_2$, el valor de las abscisas se modifica según la relación,

$$\frac{T\left(v_2\right)}{T\left(v_1\right)} = \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma - 1}$$

que es constante a lo largo de ambas isócoras. En definitiva, una variación de las ordenadas de una de esas curvas exponenciales por un factor constante es equivalente a un desplazamiento de la curva en la dirección del eje de abscisas. En efecto, a temperatura constante, la diferencia

$$\Delta s = R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

es constante a lo largo de esas dos isócoras, independientemente de la temperatura.

Consideraciones similares pueden hacerse respecto a las isóbaras. En efecto, éstas son igualmente exponenciales de ecuación,

$$T = T_o \left( \frac{P}{P_o} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \exp \left( \frac{s}{c_p} \right) \tag{14.4}$$

y dado que $c_p > c_v$, tienen una pendiente menor que las isócoras para cada punto del diagrama, ver figura 14.3.

La forma que hemos visto presentan las ecuaciones, tanto de las isóbaras como de las isócoras, nos pone de manifiesto que se puede construir un diagrama geométricamente más simple si se representa log T en lugar de T, ya que entonces las isóbaras e isócoras se convierten en familias de líneas rectas y paralelas.

Para los gases poliatómicos, las modificaciones que hay que introducir en la estructura del diagrama T-s como consecuencia de la variación de los calores específicos con la temperatura, son bastante reducidas. En este caso, la energía interna y entalpía ya no son proporcionales a la temperatura absoluta, aunque las líneas h=cte y u=cte continúan coincidiendo con las isotermas y son por consiguiente horizontales. Como hemos dicho, la única diferencia estriba en que ahora las escalas para h y u ya no son proporcionales a T.

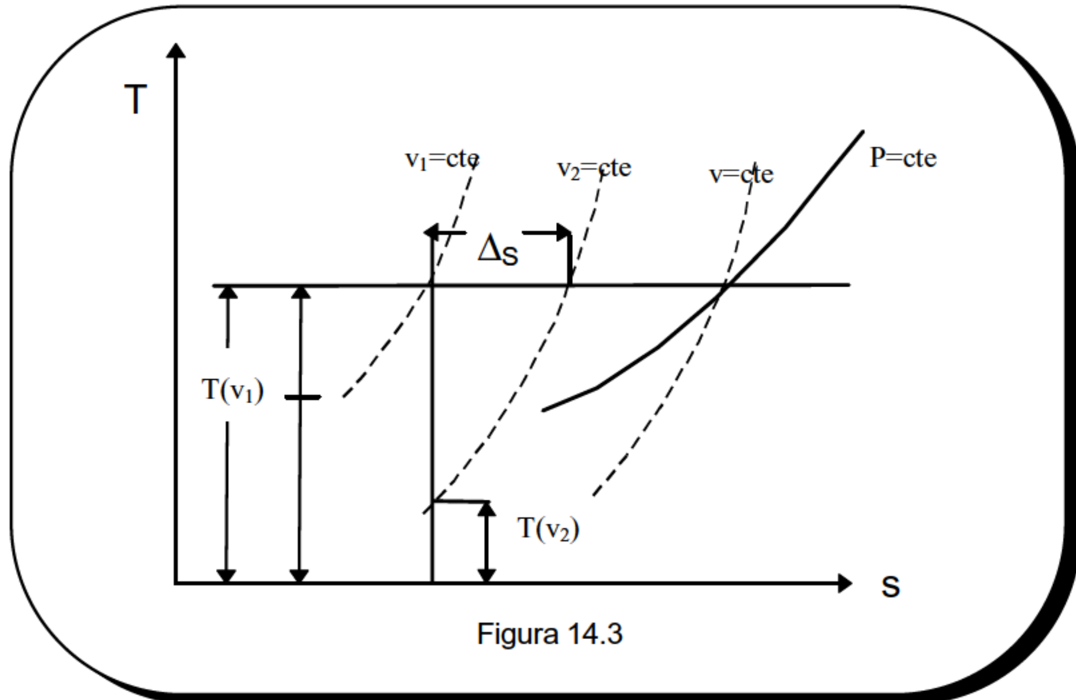



Figura 14.3

Según la 12.44, las isóbaras son descritas por la ecuación,

$$s(P,T) = s^o(T_o) - R\ln(P/P_o)$$

y en cuanto a las isócoras, dado que,

$$\int_{T_o}^{T} c_v \frac{dT}{T} = \int_{T_o}^{T} (c_p - R)\frac{dT}{T} = s^o(T) - s^o(T_o) - R\ln\frac{T}{T_o}$$

se tiene:

$$s\,(v,T) = s^o(T) - s^o(T_o) \quad - \; R\ln\frac{T}{T_o} + R\ln\frac{v}{v_o}$$

Estas ecuaciones demuestran que tanto las isóbaras como las isócoras ya no son exponenciales. Modificando los valores de los parámetros $v/v_o$ ó $P/P_o$, las ordenadas ya no resultan multiplicadas por una relación constante. No es necesario insistir en que, lo mismo que en los demás diagramas, una isócora corta a todas las isóbaras y viceversa, pero sólo una en cada punto. Físicamente esto es evidente (y puede también demostrarse matemáticamente), ya que un valor de P y otro de v determinan únicamente un estado de equilibrio.

## XIV.2.2 EL DIAGRAMA T-S DE UNA SUSTANCIA PURA.

En la figura 14.4 se representan las líneas correspondientes a las transiciones de fase en un diagrama T-s para una sustancia tal como el agua. A la hora de dibujar el diagrama no se ha tenido en cuenta el comportamiento particularmente anómalo del agua, que ya fué descrito en la lección V, así como tampoco los estados alotrópicos del hielo. Además, de acuerdo con la resolución adoptada en la V Conferencia Internacional sobre las propiedades del agua, que tuvo lugar en Londres en el año 1.956, se ha utilizado el convenio de asignar un valor nulo a la entalpía y entropía del agua saturada en el punto triple.

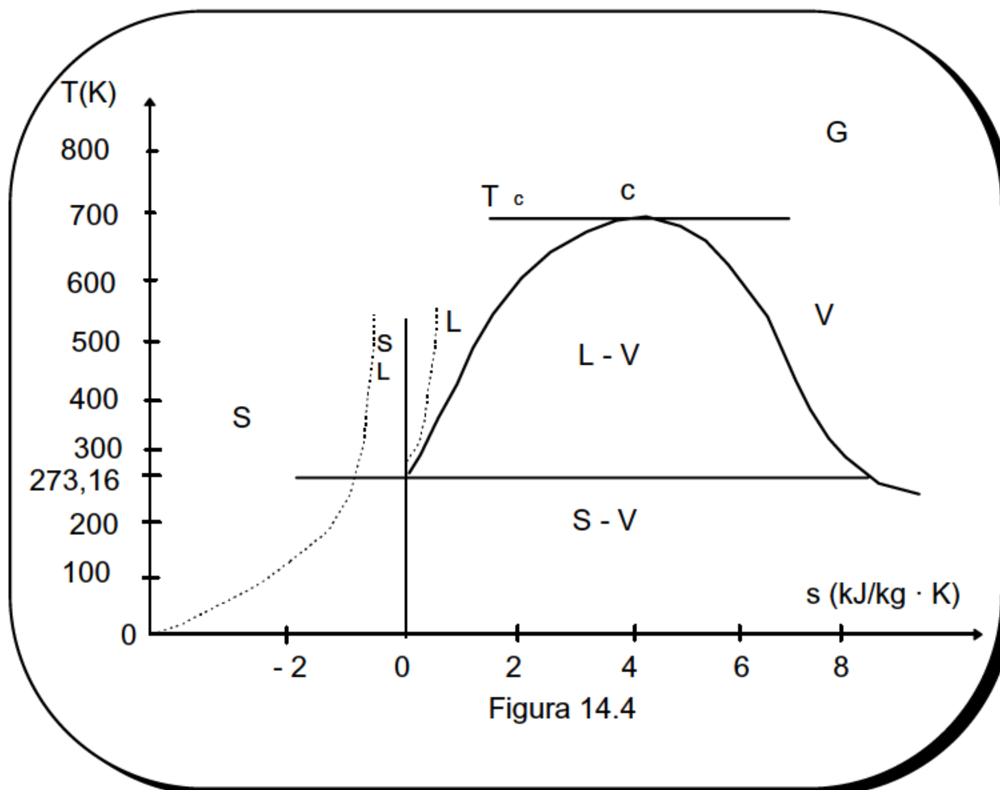


Figura 14.4

Dado que ni la zona de estados del sólido ni la del equilibrio sólido-líquido o sólido-vapor nos interesan, vamos a considerar solamente una porción del diagrama, según se muestra en la figura 14.5. Conociendo la entropía del líquido y vapor saturado a las distintas temperaturas, se dibujan en el él las líneas correspondientes a la curva límite inferior y superior. Ambas líneas se cortan en el punto crítico C, que corresponde a un máximo.

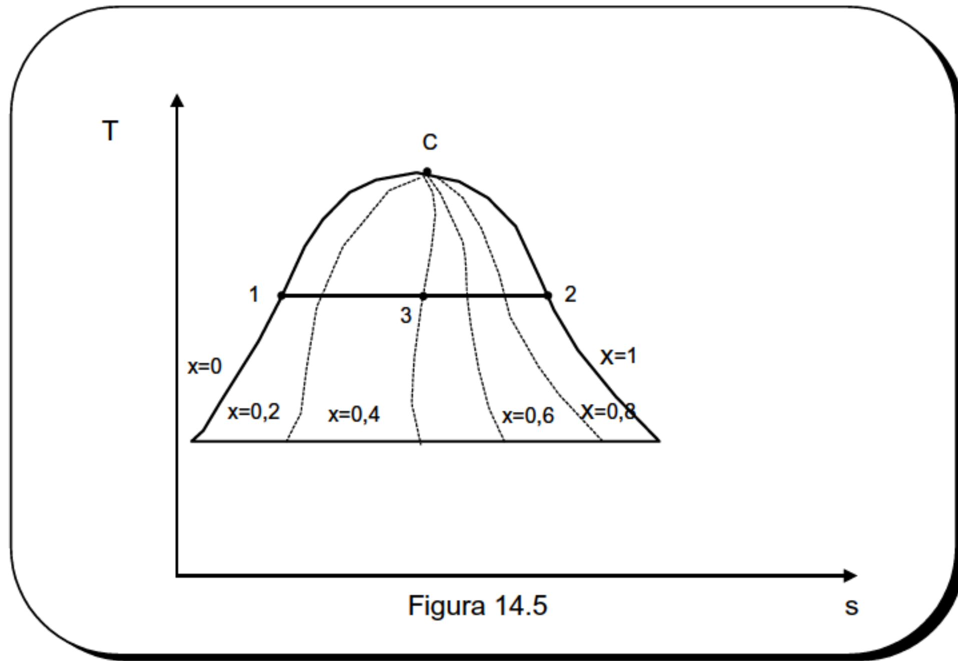


Figura 14.5

En la zona de vapor húmedo, las isóbaras coinciden con las isotermas y son por consiguiente horizontales. Un punto tal como el 3 divide el segmento $\overline{12}$ en dos partes que son proporcionales a x y 1-x. Esto es consecuencia de que para un valor húmedo de título x se verifica que:

$$s = s' + x\,(s''- s') = s'' - (1 - x)\,(s'' - s)$$

y por tanto:

$$\frac{s - s'}{s'' - s} = \frac{x}{1 - x}$$

Utilizando esta relación se trazan las líneas de título constante. Evidentemente, todas ellas coinciden en el punto crítico.

En este diagrama, las **isóbaras** son líneas de pendiente $(\partial T / \partial s)_p$. Ahora bien, teniendo en cuenta la relación (11.22) se tiene:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p}$$

Por consiguiente, si en un punto cualquiera del diagrama trazamos la tangente a la isóbara que pasa por él, la subtangente representa el valor del calor específico $c_p$ en dicho estado (ver figura 14.6). Por otra parte, la isóbara crítica presenta un punto de inflexión en el punto crítico y su tangente es por consiguiente horizontal en dicho punto. En consecuencia, la subtangente en el punto crítico se hace infinita, lo cual pone de manifiesto que $c_p^C \to \infty$.

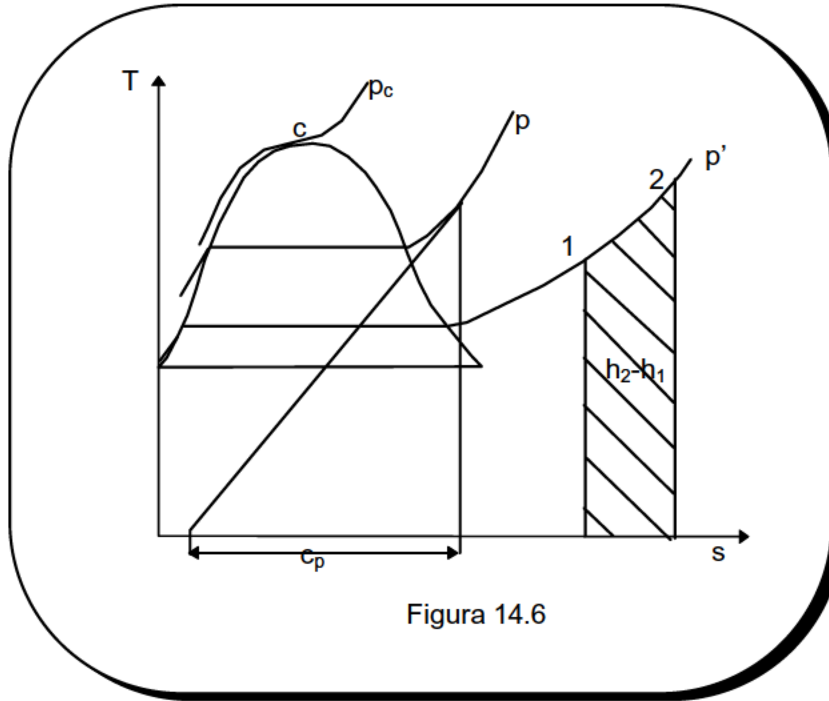



Figura 14.6

Conforme nos alejamos de la zona de vapor húmedo y para presiones decrecientes, la sustancia se aproxima en su comportamiento al gas ideal y efectivamente las isóbaras tienden hacia líneas exponenciales, que hemos visto son características para un gas ideal. En la zona de líquido, se separan muy poco de la curva límite inferior y prácticamente se confunden con ella. Esto es consecuencia de que **v** es prácticamente constante en esa zona de estados.

Para poner de manifiesto este hecho, consideremos un proceso de compresión isoentrópico entre dos presiones muy distantes. De acuerdo con (12.21) se tiene que:

$$c_p\, dT = T\left(\frac{\partial\, v}{\partial\, T}\right)_p dP$$

Dado que la variación del volumen en la zona de líquido es muy pequeña, es decir, $\left(\partial\, v / \partial T\right)_p = 0$ ,ocurre que aunque la variación de presión sea importante, el incremento de temperatura entre dichos estados es muy pequeño, de forma que los puntos que representan a ambos estados se encuentran muy próximos el uno del otro. En el límite, esto es para un fluido incompresible, las isóbaras se superponen con la curva límite inferior.

En definitiva, las isóbaras son líneas que están muy próximas a la curva límite inferior en la región del líquido, son horizontales en la zona bifásica y presentan una pendiente positiva tendiendo hacia una forma exponencial en la zona de vapor.

La variación de entalpía entre dos estados situados sobre la misma isóbara viene representada por el área comprendida debajo de la isóbara y limitada por las isoentrópicas de ambos estados, ver figura 14.6. En efecto, teniendo en cuenta (11.7), se tiene:

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 T ds$$

En el proceso isóbaro 1 $\rightarrow$ 2 el calor intercambiado coincide con la variación de entalpía, tal y como veíamos en la lección VII. Por tanto, dicha área representa también el calor intercambiado (por unidad de masa) para dicho proceso reversible. Por consiguiente, la entalpía de vaporización a una temperatura dada viene representada por el área correspondiente.

De manera similar, las líneas **isócoras** tienen una pendiente $(\partial T / \partial s)_v$. Teniendo en cuenta (11.18) resulta,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v}$$

Así pues, si en un estado de equilibrio dado buscamos la isócara que pasa por él y trazamos la tangente a dicha línea por ese punto, la subtangente es precisamente el calor específico $c_v$ en el estado considerado, ver figura 14.7.

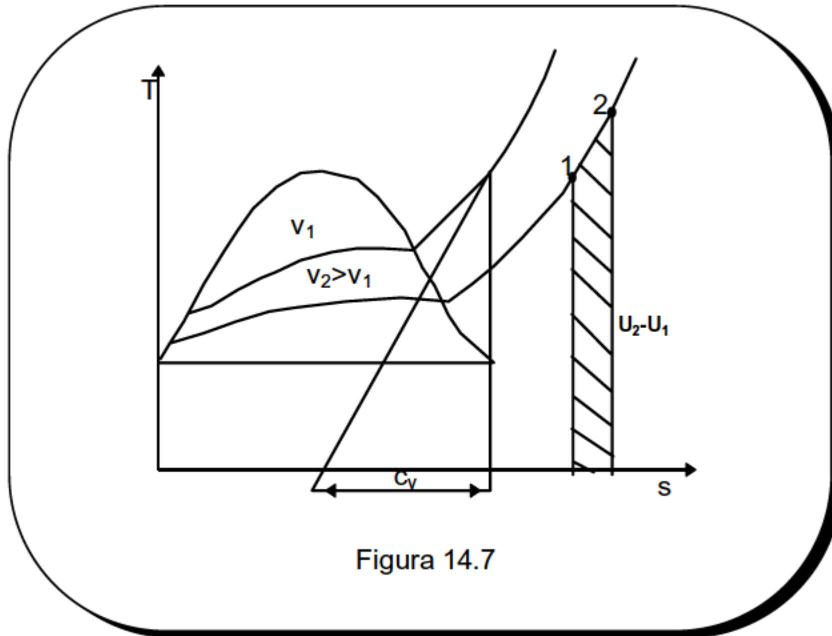



Figura 14.7

Dado que el volumen del líquido es mucho menor que el del vapor, las isócoras de volumen más pequeño sólo se extenderán en la zona de líquido, que como hemos dicho antes queda prácticamente confundida con la curva límite inferior. Las que entran a la zona de vapor, presentan un punto anguloso en la curva límite inferior y otro en la superior. Por último, en la zona de vapor recalentado tienden hacia la forma característica de los gases ideales, esto es, hacia curvas exponenciales, sobre todo cuanto más baja sea la presión o mayor el volumen específico.

La variación de energía interna entre dos estados situados sobre la misma isócora viene representada por el área comprendida debajo de la línea y limitada por las isoentrópicas de ambos estados. En efecto, a partir de la relación (11.2) se tiene,

$$u_2 - u_1 = \int_1^2 T ds$$

Respecto a las **isoentálpicas** son líneas cuya pendiente es $(\partial T / \partial s)_h$ De acuerdo con la definición del coeficiente de Joule-Thomson y teniendo en cuenta la ecuación (11.17), se puede también escribir:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_h = \frac{(\partial T / \partial P)_h}{(\partial s / \partial P)_h} = \frac{\mu_{J-T}}{-v / T}$$

Por otra parte, utilizando la relación (11.23), se tiene:

$$\mu_{J-T} = \frac{(\partial h / \partial P)_T}{(\partial h / \partial T)_p} = \frac{T(\partial v / \partial T)_p - v}{c_p}$$

y en definitiva:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_h = \frac{T\,(1 - \alpha T)_h}{c_p}$$

Las isoentálpicas resultan curvas fuertemente descendentes en la zona de vapor húmedo, mientras que en la de vapor se aproximan a líneas horizontales, ver figura 14.8. En efecto, en esa región de estados, la sustancia se aproxima al comportamiento de gas ideal, de forma que las isoentálpicas son prácticamente isotermas.

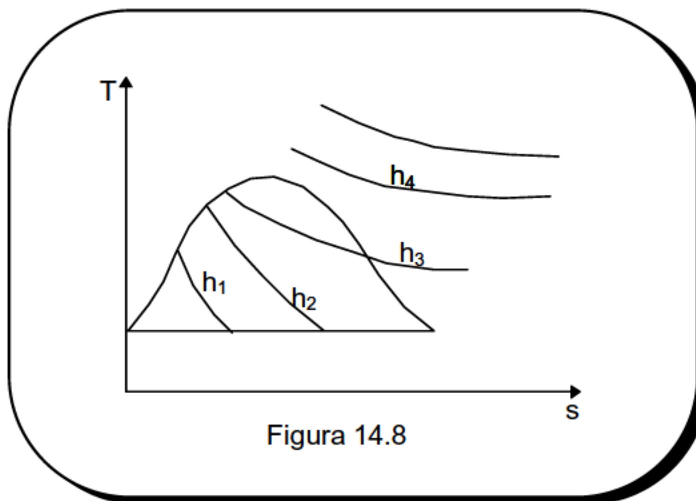



Figura 14.8

Estudiamos ahora la representación en este diagrama de una variable, la exergía física de flujo $b_f$, que será analizada en la próxima lección. Consideremos en primer lugar un estado de gas 1 ($P_1$,$T_1$) y supongamos que el estado muerto a ($T_a$, $P_a$) está también en la fase de gas, ver figura 14.9. Prolonguemos la isóbara $P_1$ que pasa por 1 hasta donde corte a la isoentálpica $h_a$ que pasa por a, punto 2 de la figura. Teniendo en cuenta que a presión constante Tds = dh, se tiene que:

$$\int_1^2 Tds = h_1 - h_2 = h_1 - h_a = A_{12\,cb}$$

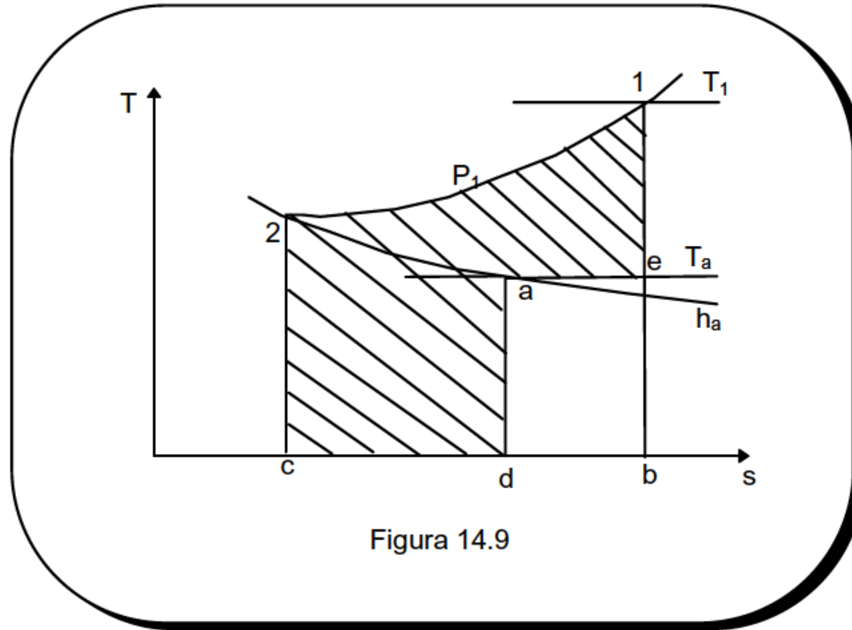



Figura 14.9

Por otra parte:

$$T_a(s_1 - s_a) = A_{aebd}$$

de forma que:

$$b_{f1} = A_{12cb} - A_{aebd} = A_{1\,eadc2}$$

Si el estado de equilibrio restringido con la atmósfera se encontrase en la zona de estados de líquido comprimido, caso del agua, entonces la representación de la exergía presenta la indeterminación que supone el hecho de que, en un diagrama T-s, toda la zona de estados de líquido se confunde prácticamente con la curva límite inferior, ver figura 14.10.

Para ciertos fluidos orgánicos, como puede ser el caso del éter difenilo, la forma que presentan las curvas límite inferior y superior es notablemente diferente, tal y como se muestra en la figura 14.11. Para tales sustancias es posible, al expansionar un gas isoentrópicamente desde un estado 1, pasarlo primeramente a la fase líquida, estado 2, evaporarlo después completamente, estado 3, y finalizar en la región de vapor recalentado, estado 4.

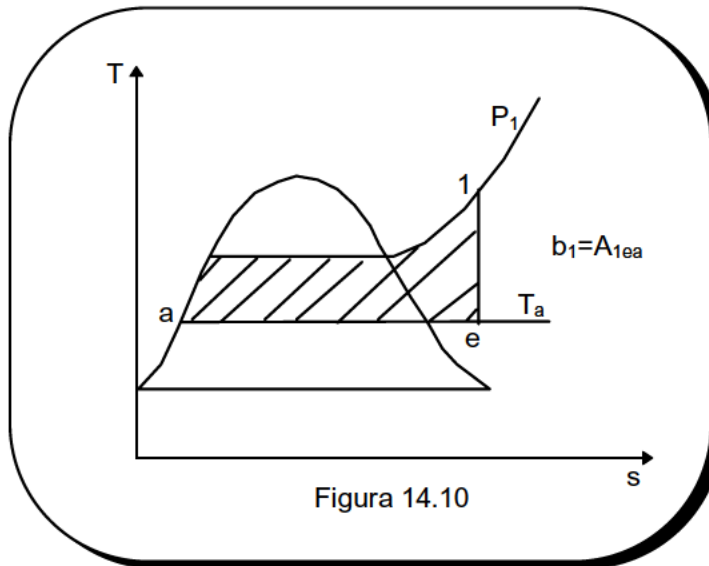



Figura 14.10

Este comportamiento no se presenta en el caso del agua, ya que una expansión isoentrópica nos lleva al estado de vapor saturado 2 y después a la formación de gotas líquidas, estado 3. Si el proceso se iniciase a una entropía superior a la del punto I, se formaría nieve, tal y como se muestra en la figura 14.11.

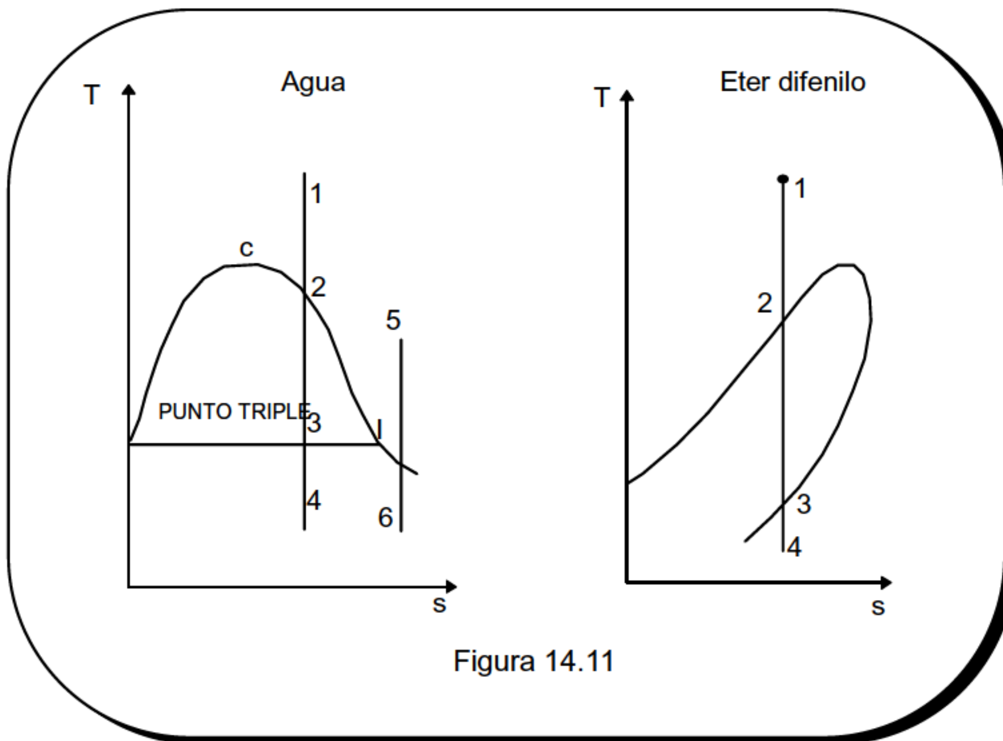



Figura 14.11

Por último diremos que para un fluido incompresible no puede construirse el diagrama T-s, puesto que la entropía es entonces función únicamente de la temperatura de forma que T y S no constituyen un par de variables independientes.

## XIV.2.3 REPRESENTACIÓN DE ALGUNOS PROCESOS CÍCLICOS EN EL DIAGRAMA T-S.

En la figura 14.12 se representa un ciclo de Carnot en la zona de vapor húmedo, siendo $T_1$ y $T_2$ las temperaturas del foco caliente y frío respectivamente. El calor cedido por el foco caliente es:

$$q_1 = T_1 \left(s_3 - s_2\right)$$

y viene representado por el área $A_{23ba}$. El calor cedido al foco frío es:

$$q_2 = T_2 \left(s_1 - s_4\right)$$

que corresponde al área $A_{41ab}$, naturalmente negativa. Por consiguiente el trabajo neto obtenido en el ciclo, $w = q_1 + q_2$, es el área encerrada por el ciclo $A_{1234}$. Por otra parte, el rendimiento térmico corresponde al cociente entre las áreas $A_{1234}$ y $A_{23ba}$.

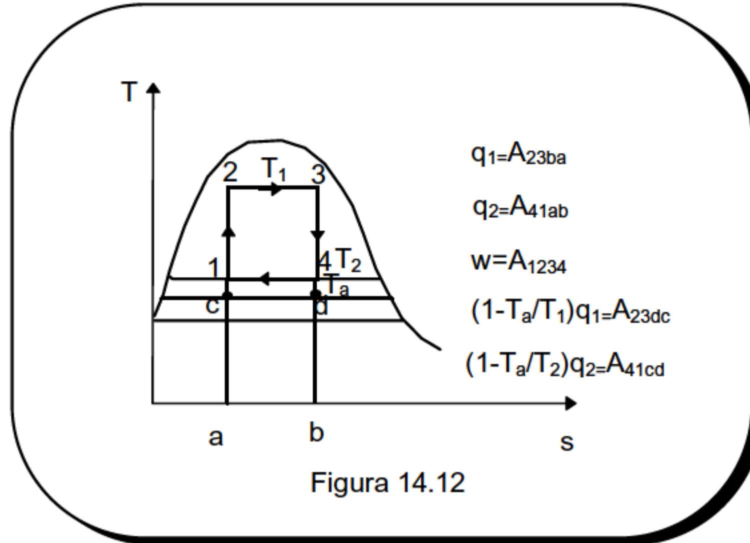


Figura 14.12

El flujo de exergía asociado al calor $q_1$ es $(1-T_a/T_1)\ q_1$ y viene representado por el área $A_{23dc}$, mientras que el flujo de exergía asociado a $q_2$, esto es $(1-T_a/T_2)\ q_2$ corresponde al área $A_{41cd}$. Evidentemente, la suma de ambas áreas es el área del ciclo que representa el trabajo w, ya que en efecto,

$$\left(1-\frac{T_a}{T_1}\right) q_1 + \left(1-\frac{T_a}{T_2}\right) q_2 = q_1 + q_2 - T_a\left(\frac{q_1}{T_1}+\frac{q_2}{T_2}\right) = q_1 + q_2$$

En la figura 14.13 se ha dibujado el ciclo de Rankine simple de una máquina de vapor. Como hemos dicho antes, el estado de líquido 2 a la salida de la bomba de alimentación al generador se confunde prácticamente con el estado 1 de líquido saturado. En el generador de vapor se produce el calentamiento del agua a presión constante de 2 a 2', seguido de la evaporación 2' - 2'' y a continuación, un recalentamiento hasta el estado 3. En la turbina se produce la expansión isoentrópica entre 3 y 4 y finalmente, tiene lugar el

proceso de condensación a presión constante entre el estado 4 y el de aspiración de la bomba, estado 1.

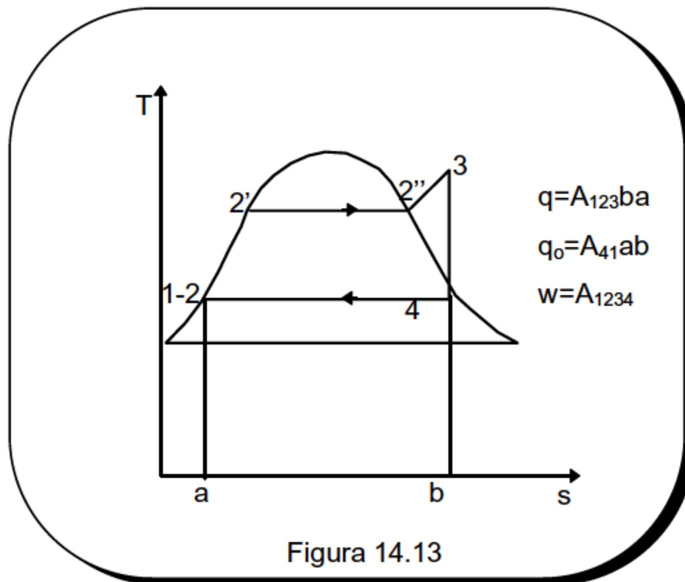



Figura 14.13

El calor suministrado al foco caliente viene representado por el área $A_{123ba}$, mientras que el calor cedido en el condensador es $A_{41ab}$, de forma que el trabajo neto corresponde al área del ciclo $A_{1234}$, siendo el rendimiento térmico la relación entre las áreas $A_{1234}$ y $A_{123ba}$

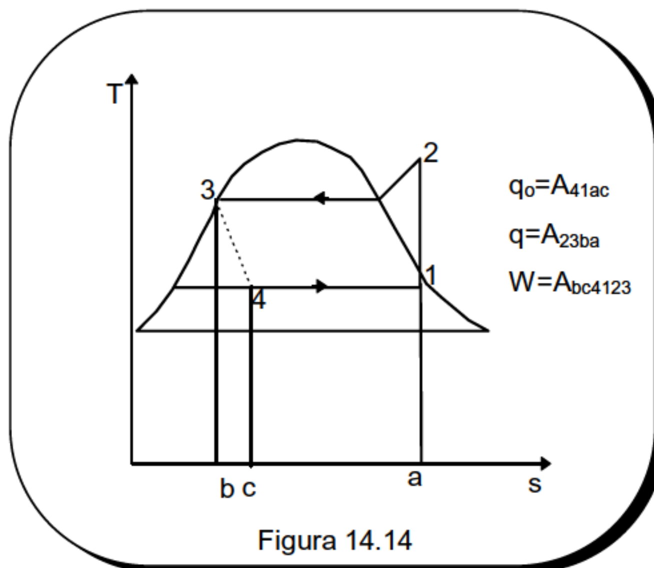



Figura 14.14

Por último, en la figura 14.14 se representa el ciclo de comparación de una máquina frigorífica. El diagrama T-s se refiere ahora a un refrigerante, por ejemplo amoniaco. El frío producido viene representado por área $A_{41ac}$, mientras que el calor cedido al condensador es $A_{23ba}$, de forma que el trabajo requerido es el área $A_{bc4123}$, evidentemente negativa. El coeficiente de eficiencia, CE, de esta máquina será la relación entre las áreas $A_{41ac}$ y $A_{3214cb}$.

## XIV.3 EL DIAGRAMA ENTALPÍA-ENTROPÍA O DIAGRAMA DE MOLLIER.

Este diagrama, que fué propuesto por R. Mollier en 1.904, es muy utilizado en las aplicaciones de la Termodinámica Técnica, debido a la importancia de la variable entalpía. En efecto, al representar la entalpía sobre el eje de ordenadas, las diferencias de entalpía, que en muchas ocasiones coinciden con el calor intercambiado y en otras con el trabajo, se pueden leer directamente sobre el diagrama como segmentos de recta. Este hecho representa una gran ventaja respecto al diagrama T-s, ya que las mediciones de áreas entrañan importantes dificultades. Además, el uso de la entropía como segunda coordenada permite determinar fácilmente el estado final de un proceso isoentrópico, así como la zona de estados donde podrá encontrarse el estado final de un proceso adiabático, comparado con el proceso ideal isoentrópico correspondiente.

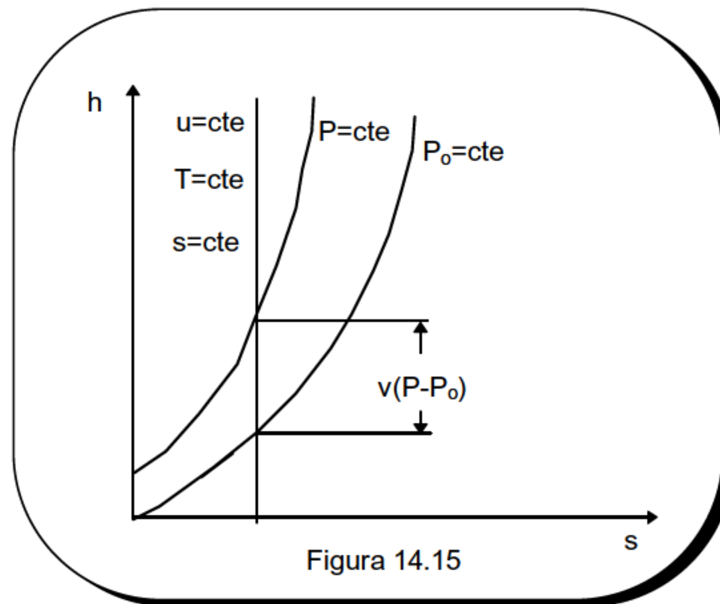


Figura 14.15

Los diagramas de Mollier para los gases ideales no se diferencian en su forma de los diagramas T-s que han sido estudiados anteriormente, de forma que no es necesario describirlos de nuevo. Por otra parte, en la figura 14.15 se representa el diagrama de Mollier para un fluido incompresible de calor específico constante. Dado que la entropía es función exclusivamente de la temperatura, las isotermas son líneas verticales e igualmente son verticales las líneas de energía interna constante.

La ecuación de una línea de presión constante se obtiene eliminando la temperatura de las ecuaciones que reflejan la variación de entalpía y entropía para un fluido incompresible, que fueron estudiadas en las lecciones VIII y XII respectivamente. Reemplazando $P_2$ por P y $P_1$ por la presión del estado de referencia $P_o$, resulta finalmente,

$$h = cT_o \left(e^{s/c} - 1\right) + v\left(P - P_o\right)$$

Puesto que para $P = P_o$ se tiene $h_o = s_o = 0$, la isobara de referencia pasa por el origen, según se ve en el diagrama. Cualquier otra isóbara distinta a la $P_o$ está desplazada verticalmente la cantidad v (P - $P_o$), hacia arriba si $P > P_o$ y hacia abajo cuando $P < P_o$.

A continuación, nos referimos ya al diagrama de Mollier de una sustancia pura cualquiera. Para dibujar las líneas que representan las transiciones de fase es necesario conocer los valores de la entalpía y entropía de los estados de líquido saturado, vapor saturado, etc. Resulta así la figura 14.16. Se observa que el punto crítico no es el de máxima entalpía, por lo que no se halla situado sobre el máximo de la curva de fases. Existen estados de vapor saturado con una entalpía mayor.

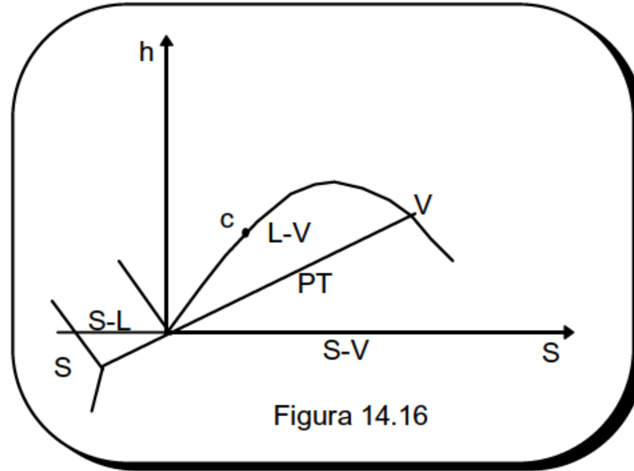



Figura 14.16

Como hemos dicho en anteriores ocasiones los estados de sólido no nos interesan, por lo que los diagramas de Mollier con los que vamos a trabajar tienen la forma de la figura 14.17. Puesto que como veremos a continuación las isotermas en la zona de vapor húmedo (y por tanto también las isóbaras) son líneas rectas, las líneas de **título constante** se construyen de manera similar a como habíamos visto en el diagrama T-s, ver figura 14.17.

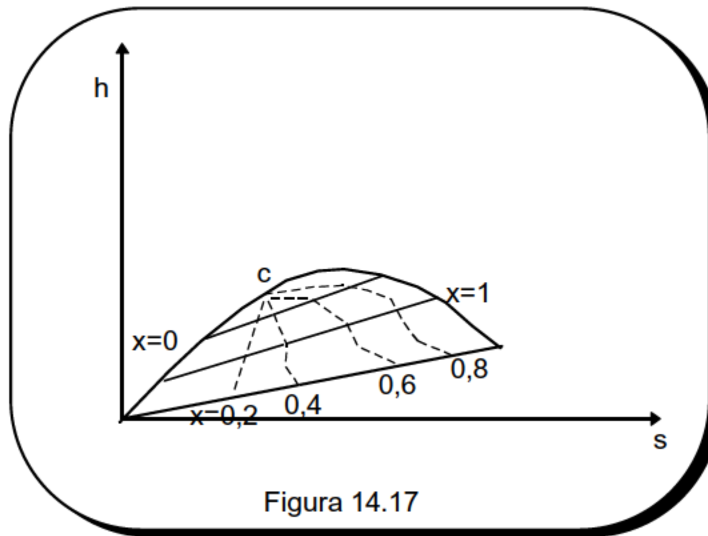



Figura 14.17

Las **isotermas** en este diagrama son líneas de pendiente $(\partial h / \partial s)_T$. Teniendo en cuenta la expresión (11.7) y la relación de Maxwell (11.17) podemos escribir,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T = T + v \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_T = T - v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = T - \frac{1}{\alpha}$$

En la zona de vapor húmedo se tiene $\alpha^{bif} = \infty$ y por consiguiente, las isotermas son rectas de pendiente T. En la curva límite superior presentan un punto anguloso y en la zona de vapor recalentado tienden a ser líneas horizontales, ya que al aproximarse su comportamiento al de gas ideal, $\alpha = 1/T$ y por tanto $(\partial h / \partial s)_T = 0$, ver figura 14.18.

En la zona de líquido, puesto que la variación de volumen es muy pequeña, se tiene que $\alpha$=0 y por tanto $(\partial h / \partial s)_T \approx -\infty$ de ahí esa forma tan particular que presentan y que se muestra en la figura 14.18. Efectivamente, ya estudiamos en la lección XII que en una sustancia incompresible, las isotermas coinciden con las isoentrópicas, de modo que en este diagrama las isotermas de la zona de líquido serán prácticamente verticales. No obstante, como a continuación demostraremos, todos los estados de líquido se superponen prácticamente con la curva límite inferior.

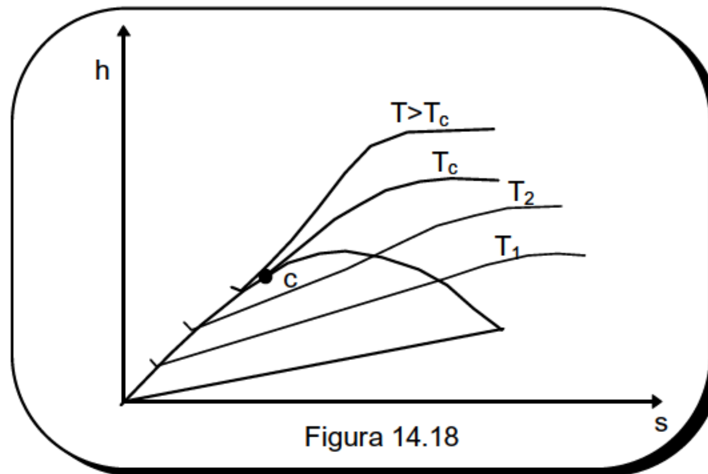


Figura 14.18

La pendiente de las **isóbaras** es $(\partial h / \partial s)_p$ y por tanto, según la relación (11.7), se tiene,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P = T$$

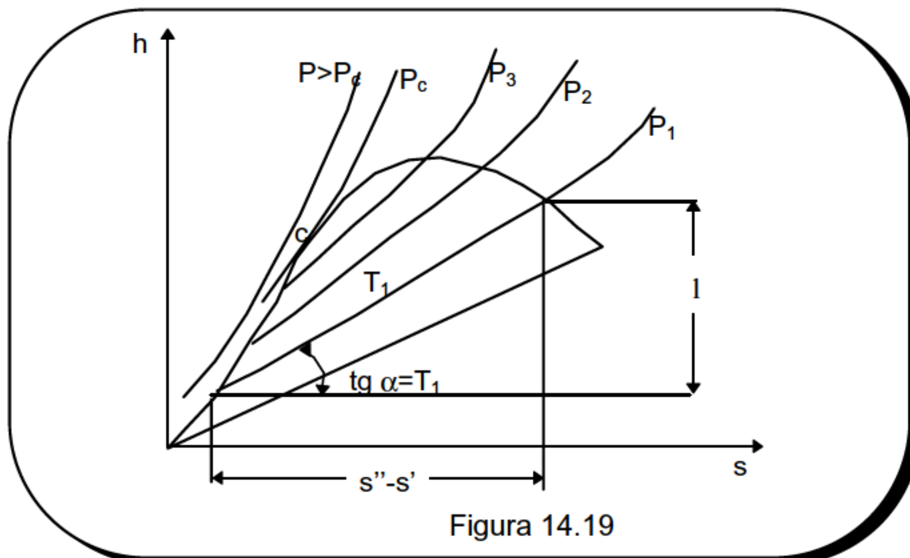


Figura 14.19

Así pues, la pendiente de las isóbaras es precisamente la temperatura en cada punto del diagrama. Puesto que en la zona de vapor húmedo la temperatura es constante a lo largo de cada una de las isóbaras, ello significa que en la zona bifásica serán rectas, confundiéndose efectivamente con las isotermas. Al llegar a la curva límite superior no presentarán punto anguloso, ya que existe una variación continua de su pendiente al coincidir ésta en cada momento con la temperatura, ver figura 14.19.

Una isóbara subcrítica tal como la $P_1$ corta a la curva límite inferior y superior en dos puntos, que corresponden a los estados de líquido y vapor saturado. La diferencia de ordenadas entre ambos representa la entalpía de vaporización a esa presión. Mediante el triángulo rectángulo que se muestra en la figura, se comprueba geométricamente la relación $l = T_1$ (s'' -s' ). Por otra parte, una isoterma cortará a las distintas isóbaras en puntos en los que las tangentes a dichas isóbaras serán paralelas.

En la zona de líquido, las isóbaras están prácticamente superpuestas unas sobre otras, confundiéndose con la curva límite inferior. Para poner de manifiesto este hecho, consideremos un proceso de compresión isoentrópico entre dos estados, siendo la variación de presión muy importante, por ejemplo, de 200 bar. La variación de entalpía entre dichos estados, suponiendo que nos referimos al agua, será:

$$\Delta h = v \, \Delta p = 10^{-3} \, \frac{m^3}{kg} \, 200 \quad 10^2 \, \frac{kN}{m^2} = 20 \, \frac{kJ}{kg}$$

Si comparamos este resultado con los valores característicos de la entalpía de vaporización (en el punto triple, esa entalpía de vaporización es de 2500 kJ/kg) vemos que es insignificante.

Por último, las **isócoras** presentan un aspecto semejante al de las isóbaras, pero con una pendiente mayor. En efecto, la pendiente de una isócora es $(\partial h / \partial s)_v$ y a partir de (11.7) y de la relación de Maxwell (11.6), se tiene,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_v = T + v\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v = T - v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s$$

y en definitiva:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_v = T\left(1 + \frac{v\,\alpha}{c_v\, k_T}\right)$$

En la zona de vapor y para bajas presiones, donde el comportamiento de la sustancia se aproxima al de gas ideal, puesto que entonces $\alpha = 1/T$ y $k_T \approx 1/P$, resulta que $(\partial h / \partial s)_v = \gamma\, T$, es decir, las isócoras tienen una pendiente $\gamma$ veces mayor que las isóbaras.

Actualmente, muchos diagramas de Mollier presentan además unas líneas que representan los estados de exergía física de flujo constante. En efecto, sea 1($T_1$, $P_1$) un

estado cualquiera y a ($T_a$, $P_a$) el estado muerto, ver figura 14.20. Si por el punto **a** trazamos la tangente a la isóbara $P_a$, su pendiente será $T_a$, ya que $(\partial h / \partial s)_p = T$. Dibujando la vertical que pasa por 1 hasta donde corta a la isoentálpica $h_a$, determinamos el punto c. Refiriéndonos al triángulo rectángulo abc, es obvia la relación siguiente:

$$\overline{bc} = \overline{ac} \bullet \mathrm{tg}\alpha = (s_1 - s_a)\, T_a$$

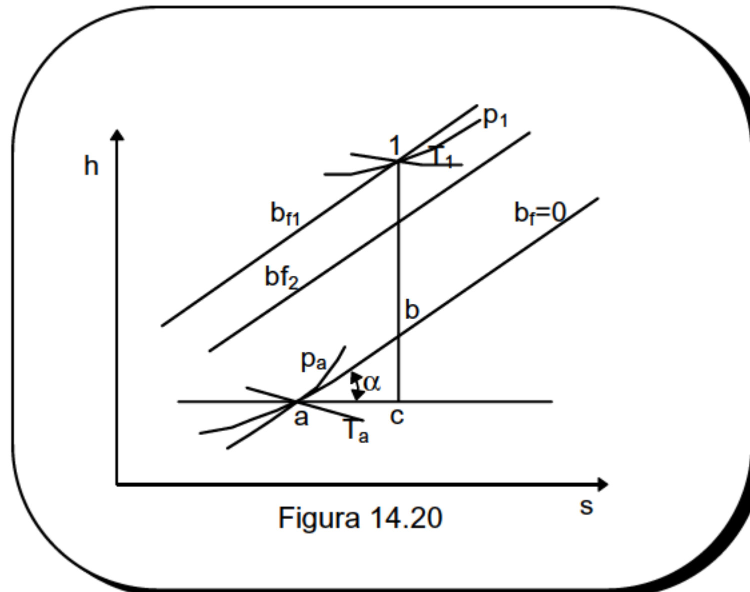


Figura 14.20

Además, puesto que $\overline{1c} = h_1 - h_a$, resulta que:

$$b_{f1} = \overline{1b}$$

Si por el punto 1 trazamos una recta de pendiente $T_a$, todos los puntos situados en ella representan estados de equilibrio cuya exergía de flujo es $b_{f1}$. Igualmente, todas las rectas paralelas a ella representan estados de exergía constante. La recta que pasa por **a** representa los estados de equilibrio cuya exergía de trasvasamiento es nula. Por consiguiente, si girásemos la recta de pendiente $T_a$ el ángulo $\alpha$ en el sentido de las agujas del reloj habríamos transformado el diagrama de Mollier en un diagrama $b_f$-s, que sería al mismo tiempo un diagrama h-s de ejes oblicuos. El propio Mollier propuso ya el empleo de un diagrama de este tipo para así aprovechar mejor la superficie disponible.

En ocasiones se utilizan diagramas de Mollier en los que sólo se presenta la zona de vapor húmedo de título elevado y la de vapor recalentado. En estos diagramas se suele dibujar una escala auxiliar para la determinación gráfica de velocidades, aplicable cuando el vapor se expansiona a su paso a través de una tobera.

Aunque a lo largo de esta sección nos hemos referido al agua, los diagramas de Mollier de otros fluidos presentan un aspecto muy similar, aunque los valores numéricos son evidentemente muy diferentes. Conforme la presión disminuye y nos alejamos de la zona bifásica, todos los diagramas tienen un aspecto característico, que es el correspondiente al de gas ideal.

## XIV.3.1 REPRESENTACIÓN DE ALGUNOS CICLOS EN EL DIAGRAMA DE MOLLIER.

En la figura 14.21 se representa un ciclo de Carnot en la zona de vapor húmedo, siendo $T_1$ y $T_2$ las temperaturas de los focos caliente y frío. Suponemos que tal proceso cíclico se realiza en un sistema cerrado. El calor cedido por el foco caliente es $q_1 = T_1\,(s_3\text{-}s_2)$, donde $T_1$ es la pendiente de la isoterma $T_1$ en la zona de vapor húmedo y $s_3\text{-}s_2$ corresponde al segmento $\overline{ab}$. Análogamente, el calor suministrado al foco frío es $q_2 = T_2\,(s_1,\text{-}s_4)$, siendo $T_2$ la pendiente, es decir, tg $\varphi_2$ y $s_1$ - $s_4$ el segmento $\overline{ab}$ con el signo negativo.

Siendo tg $\varphi_a$ la pendiente de la isoterma ambiental $T_a$, el flujo de exergía asociado al calor q, viene representado por (tg $\varphi_1$ - tg $\varphi_a$) $\overline{ab}$, mientras que el del calor $q_2$ será (tg $\varphi_2$ - tg $\varphi_a$) $\overline{ab}$.

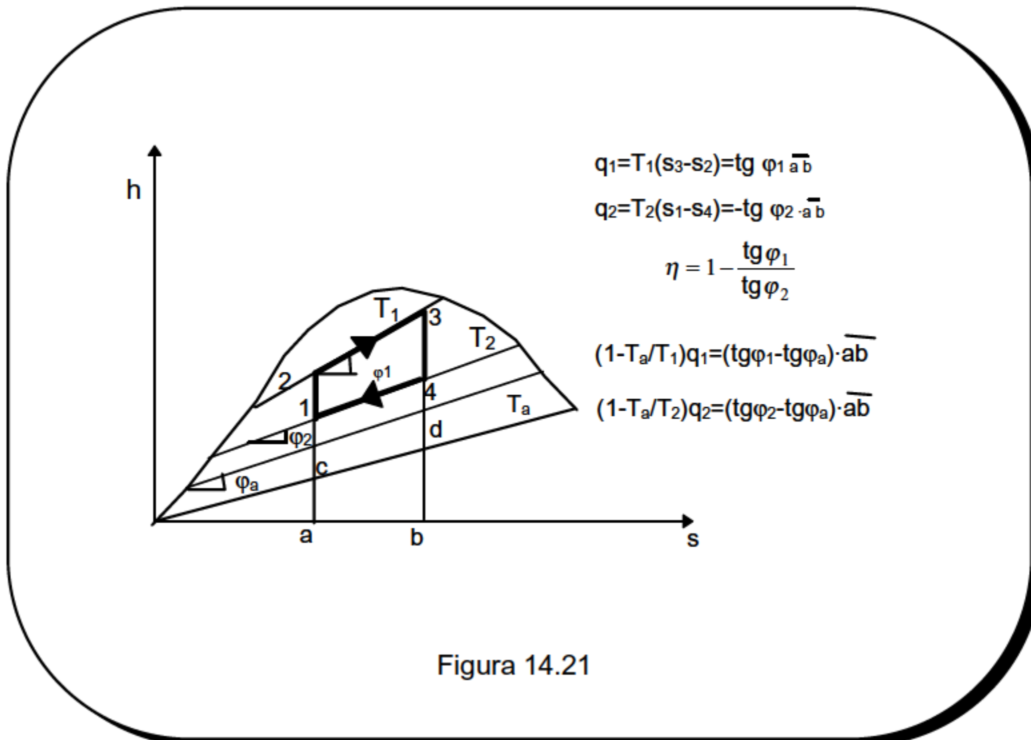



Figura 14.21

La figura 14.22 representa un ciclo simple de Rankine en un diagrama h-s. Tal y como se muestra, directamente sobre el diagrama se puede determinar los calores intercambiados con los focos caliente y frío, así como el trabajo obtenido. De ahí precisamente el interés de este diagrama para la representación de procesos que se efectúan en una sucesión de volúmenes de control.

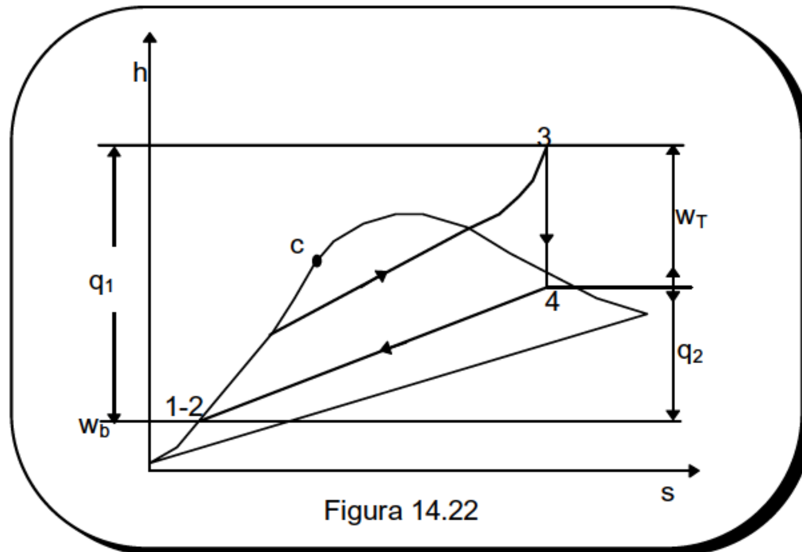



Figura 14.22

El ciclo frigorífico de compresión de vapor se representa en la figura 14.23. Dado que la laminación es un proceso isoentálpico, los estados 3 y 4 se encuentran sobre una misma horizontal. Nuevamente podemos apreciar cómo se lee directamente sobre el diagrama los calores intercambiados y el trabajo de compresión.

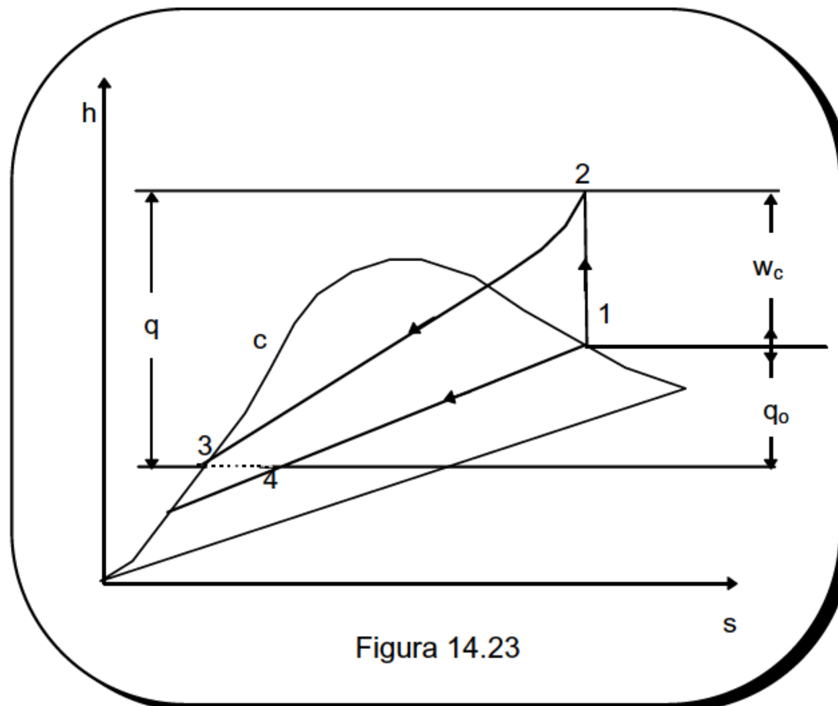



Figura 14.23

Por último, la figura 14.24 representa el ciclo de Joule, ciclo de comparación de una turbina de gas. El diagrama corresponde a estados de gas, muy alejados de la zona bifásica.

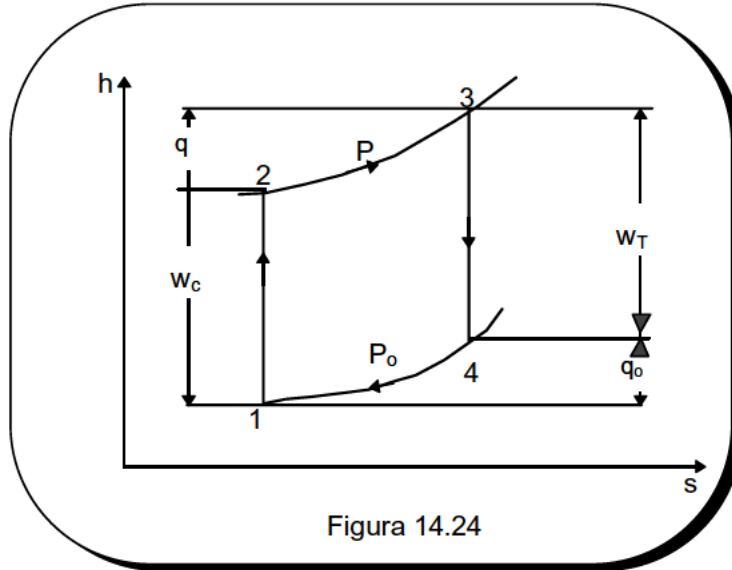



Figura 14.24

## XIV.4 EL DIAGRAMA ENTALPÍA-TEMPERATURA.

En el estudio de los balances de energía en sistemas reaccionantes, se suele utilizar el diagrama h-T para representar la variación de entalpía entre los productos de la reacción y las sustancias reaccionantes, que consideraremos se encuentran en fase de gas. En la figura 14.25 representamos un diagrama h-T para una sustancia, dibujando la zona de estados de vapor húmedo y vapor recalentado.

Evidentemente en este diagrama las **isotermas** son líneas verticales. Las **isóbaras** tienen por pendiente,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p$$

de forma que en la zona de vapor húmedo son verticales, ya que $c_p^{bif} = \infty$. Asimismo, la isóbara crítica presenta en el punto crítico una pendiente infinita, ya que $c_p^c = \infty$.

Por su parte, la pendiente de las **isoentrópicas** es $(\partial h / \partial T)_s$. Teniendo en cuenta (11.7) y la relación (11.17), resulta

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_s = T + v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = T + \frac{c_p}{\alpha}$$

En cuanto a las **isócoras**, su pendiente es:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_v = c_v + v\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = c_v + v\frac{\alpha}{K_T}$$

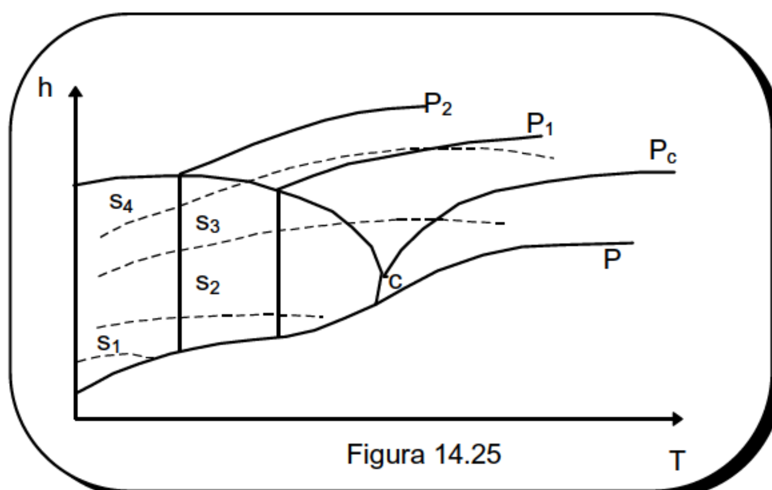



Figura 14.25

Este diagrama está particularmente indicado para la obtención de datos en balances energéticos de procesos de flujo, o en procesos a presión constante, así como para determinar la variación de temperatura que tiene lugar en la expansión libre de fluidos.

## XIV.5 EL DIAGRAMA PRESIÓN-ENTALPÍA.

El diagrama P-h resulta particularmente útil en el análisis de los balances energéticos y las variaciones de temperatura en los ciclos frigoríficos. En él, los procesos a presión constante son de muy fácil representación, ya que efectivamente las isóbaras son líneas horizontales. Además, al utilizar la entalpía sobre el eje de abscisas, directamente sobre el diagrama se pueden leer calores y trabajos intercambiados, al corresponder éstos a segmentos de recta. En general, la escala de presiones es logarítmica, lo que permite representar un mayor intervalo.

A continuación hacemos un breve análisis sobre la forma que tendrán las distintas líneas que se dibujan en el diagrama. Las **isoentrópicas** tendrán por pendiente $(\partial P/\partial h)_s$ y según la relación (11.7), se tiene,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)_s = \frac{1}{v}$$

de forma que en la zona de vapor la pendiente será menor que en la de líquido, donde los volúmenes son más pequeños.

En cuanto a las **isotermas**, su pendiente es $(\partial P/\partial h)_T$ y de acuerdo con (11.23) resulta,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)_T = \frac{1}{v(1 - T\alpha)}$$

En la zona de vapor, al ser $T\cdot\alpha$ grande, serán líneas con pendiente negativa y casi verticales, ver figura 14.26. En la región bifásica, $\alpha$ se hace infinita, de forma que se convierten en rectas horizontales, confundiéndose efectivamente con las isóbaras. Por último, en la zona de líquido, la pendiente se llega a hacer positiva, al ser $\alpha$ muy pequeña.

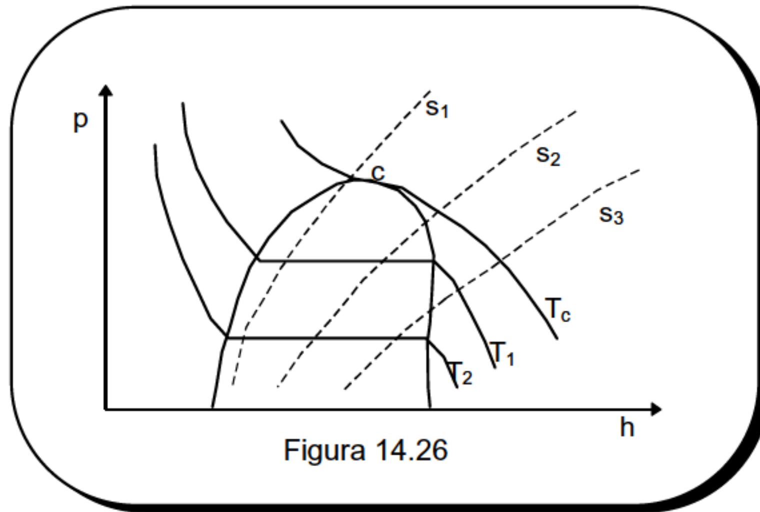



Figura 14.26

En la figura 14.27 se representa el ciclo de compresión de vapor de una máquina frigorífica. Vemos que se trata de una representación muy cómoda, leyéndose directamente en el diagrama el frío producido y el trabajo consumido, así como el calor cedido en el condensador.

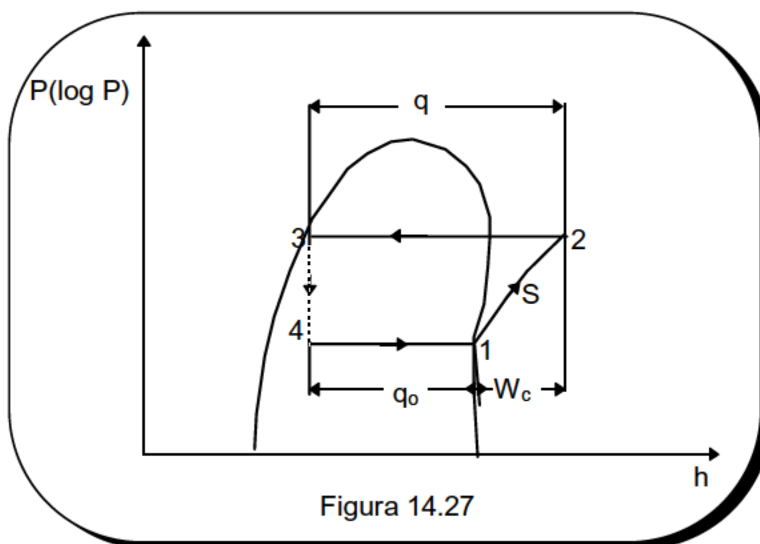



Figura 14.27

# XIV.6 NUEVOS DIAGRAMAS DE EXERGÍA.

Tal y como hemos visto en la lección anterior, para poder apreciar la importancia de las pérdidas que tienen lugar en las distintas partes de una instalación, así como para un conocimiento global del grado de perfeccionamiento de la misma, es necesario acompañar los balances de energía con los de exergía. Por lo tanto, dado que para aplicar el análisis exergético necesitamos conocer los valores de la exergía del fluido en su evolución a lo largo de los diferentes equipos, es por lo que será de gran comodidad disponer de diagramas en los que sobre uno de los ejes se represente la variables exergía física de flujo.

Los diagramas del tipo $b_f$-P y $b_f$-T, si bien son interesantes en el sentido de que permiten determinar de forma inmediata cómo la exergía de flujo varía conforme el estado (definido por la presión y temperatura) se modifica, resultan sin embargo poco convenientes para el análisis de ciertos sistemas, presentándose superposición de zonas de estados distintas. Es por ello que nos vamos a referir exclusivamente a los diagramas $b_f$-s y $b_f$-h.

**Diagrama $b_f$-s.**

Este tipo de diagramas ha tenido una gran aceptación en Europa, si bien en América son menos utilizados. Las **isoentálpicas** son en él rectas paralelas de pendiente $-T_a$, ya que efectivamente de acuerdo con la ecuación (16.40) se tiene,

$$\left(\frac{\partial b_f}{\partial s}\right)_h = -T_a$$

**Las isoentrópicas** son evidentemente líneas paralelas al eje de ordenadas, en tanto que las **isotermas** son curvas de pendiente.

$$\left(\frac{\partial b_f}{\partial s}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T - T_a = T - v\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_T - T_a$$

En la región de vapor húmedo, se verifica que $(\partial h / \partial s)_T = T$ de modo que las isotermas se convierten en esa región en rectas de pendiente T-$T_a$. Las **isobaras** son curvas de pendiente.

$$\left(\frac{\partial b_f}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P - T_a$$

y en la zona de vapor húmedo, puesto que $(\partial h / \partial s)_p = (\partial h / \partial s)_{T=T}$ , se convierten entonces en rectas de pendiente T-$T_a$, de forma que efectivamente se confunden con las isotermas. Sobre las líneas de título x=0 y x=1 no presentan puntos angulosos y en los puntos en que las distintas isóbaras cortan a una misma isoterma, la pendiente de las isóbaras es la misma.

Los diagramas $b_f$-s permiten mostrar con gran claridad las variaciones de exergía que tienen lugar en los procesos. A modo de ejemplo, representamos en la figura 14.28 un ciclo frigorífico en régimen seco, con irreversibilidades presentes en cada uno de los componentes del ciclo.

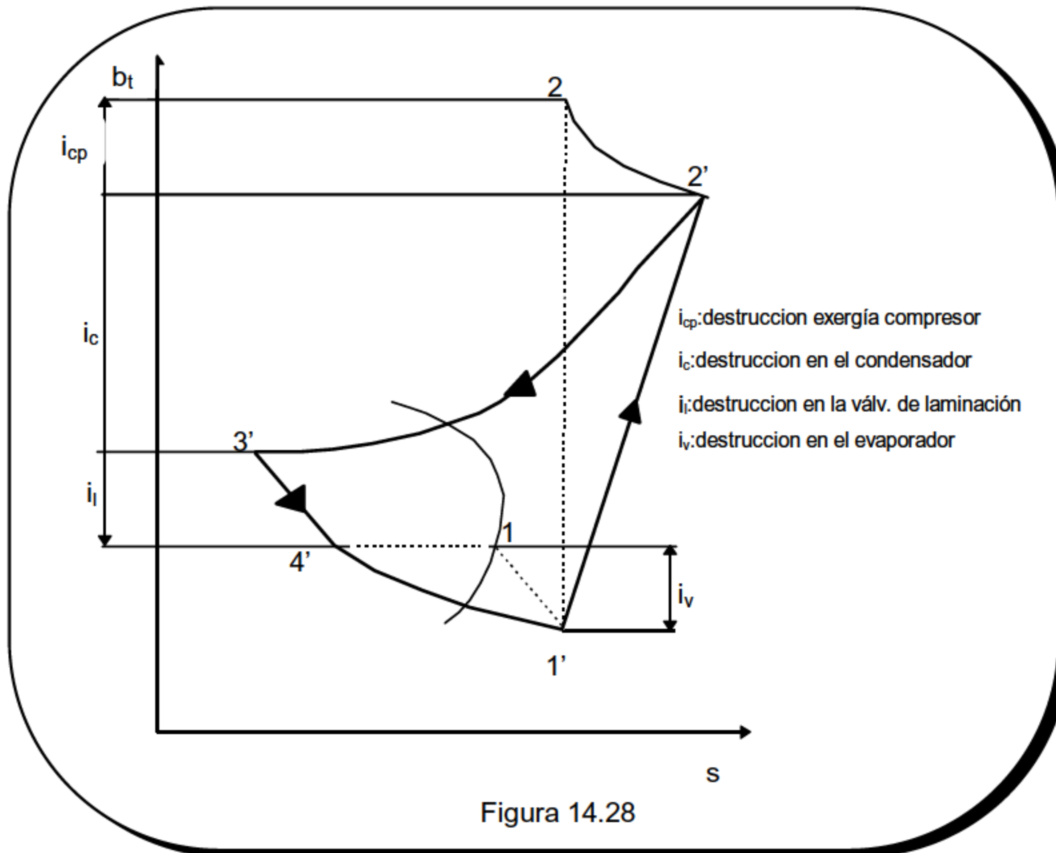



Figura 14.28

Llamamos 4' al estado del refrigerante a la entrada del evaporador. Suponemos que existe un precalentamiento previo a la aspiración del compresor, de forma que el estado final del evaporador corresponde al estado 1'. Si el evaporador hubiera sido una máquina sin irreversibilidades internas, el estado a la salida hubiera sido el 1, situado sobre la isoentálpica que pasa por 1'. Suponemos la compresión adiabática y con rozamientos, siendo 2' el estado de fluido a la salida del compresor. Llamamos 2 al estado después de la compresión si ésta hubiera sido isoentrópica. El vapor entra al condensador en el estado 2' y llamamos 3' al estado a la salida del mismo. En el condensador existe destrucción de exergía por las mismas causas físicas que en el evaporador, esto es, debido a la viscosidad y a saltos finitos de temperatura. Finalmente, el refrigerante entra en la válvula de laminación, donde experimenta una expansión isoentálpica hasta el estado 4'.

Puesto que en los procesos adiabáticos la variación de entropía del sistema es proporcional a la destrucción de exergía, Gruhn y Keiner propusieron un diagrama ($b_f$, $T_a s$), que permitiera una lectura directa de esa destrucción. En efecto, puesto que la

destrucción de exergía es $T_a \Delta S = \Delta(T_a S)$, la diferencia de abscisas es precisamente esa destrucción (en procesos adiabáticos).

**Diagrama $b_f$-h.**

La construcción de este tipo de diagramas es muy similar al anteriormente estudiado. Las i**soentálpicas** son evidentemente líneas paralelas al eje de ordenadas. Las **isoentrópicas** son rectas de pendiente unidad, ya que:

$$\left(\frac{\partial b_f}{\partial h}\right)_s = 1$$

Por su parte, las **isotermas** son líneas cuya pendiente es

$$\left(\frac{\partial b_f}{\partial h}\right)_T = 1 - T_a\left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_T$$

Puesto que en la zona de vapor húmedo, se tiene que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_T = \left(\frac{\partial s}{\partial h}\right)_p = \frac{1}{T}$$

resulta por tanto

$$\left(\frac{\partial b_f}{\partial h}\right)_T = 1 - \frac{T_a}{T}$$

de modo que en esa región, las isotermas son rectas de pendiente positiva, nula o negativa según que $T \geq T_a$ respectivamente.

Las isóbaras son curvas de pendiente

$$\left(\frac{\partial b_f}{\partial h}\right)_p = 1 - \frac{T_a}{T}$$

En la región de estados comprendida entre las dos curvas límites, coinciden efectivamente con las isotermas y son rectas por lo tanto. Sobre las curvas x=0 y x=1, no presentan puntos angulosos. Una misma isoterma corta a las distintas isóbaras en puntos en los que

las pendientes de estas curvas son iguales. En particular, la isoterma ambiental $T_a$ corta a las isóbaras en puntos con tangente horizontal.

En la figura 14.29 representamos el ciclo frigorífico que anteriormente hemos descrito. Lo mismo que en diagrama $b_f$-s, las destrucciones de exergía en cada uno de los elementos de la instalación vienen representadas por segmentos sobre el eje de ordenadas. Además en este diagrama, el rendimiento exergético o eficiencia del ciclo se determina gráficamente de forma inmediata, ya que corresponde a la pendiente, tgξ, de la recta construida según se señala en la figura.

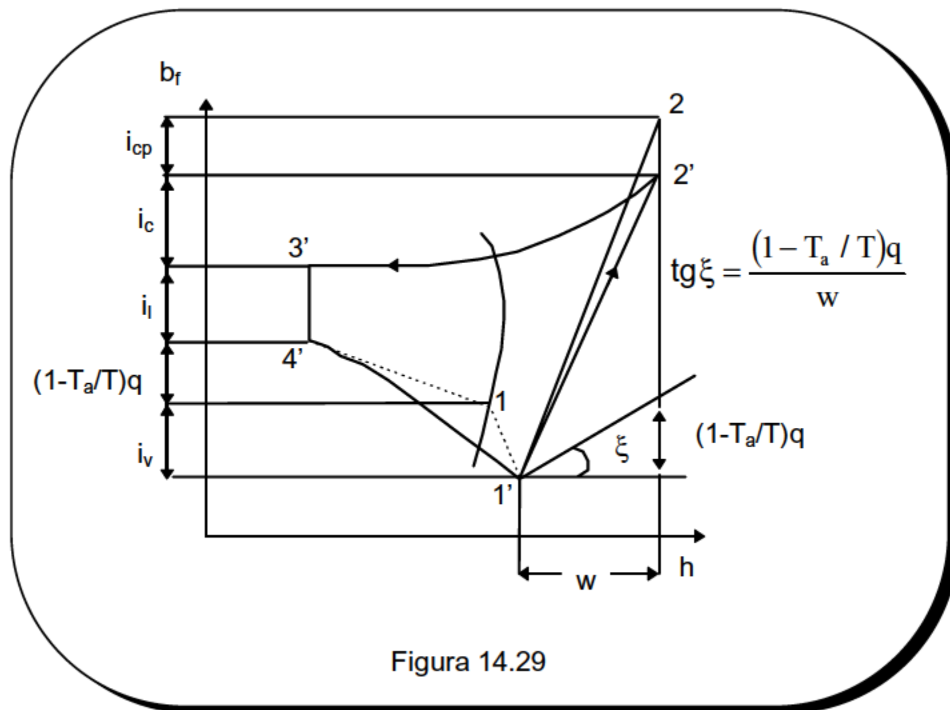



Figura 14.29

# *BIBLIOGRAFIA*

1. Azpiazu J.L., Apuntes de Motores Térmicos, Publicación de la ETSII Bi, Bilbao.

2. Hougen O.A., K.M. Watson y R.A. Ragatz, Principios de los Procesos Químicos, Parte II Termodinámica, Cap. 14, Reverte, 1.964.

3. Kestin J., A Course in Thermodynamics, Vol I-Cap. 11, Mc Graw Hill, 1.979.

4. Baher H.D., Termodinámica, Cap. 13, Montesó, 1.965.

5. Balzhiser R.E., M.R. Samuels y J.D. Eliassen, Termodinámica Química para Ingenieros, Cap. 4, Prentice-Hall, 1.974.

6. Ahern J.E., The Exergy Method of Energy System Analysis, Cap. 4 J. Wiley, 1.980.

7. Reistad G.M., Availability: Concepts and applications, Ph. D.Thesis, Cap. 3, Univ. of Wisconsin, 1.970.

8. Sala J.Mª, Termodinámica de fluidos y el método de análisis exergético, Publicación de la Universidad del País Vasco, 1.987.

# LECCIÓN XV INTRODUCCIÓN A LA TERMOQUÍMICA. APLICACIÓN A LA COMBUSTIÓN

## XV.1. INTRODUCCIÓN.

Hasta esta lección, la Termodinámica que hemos estudiado se ha referido a sistemas, bien sean sustancias puras o mezclas de gases ideales, tales que en los procesos que experimentaban no se producía una modificación de su estructura. Hemos considerado diferentes tipos de procesos, pero en ninguno de ellos tenían lugar reacciones químicas. De esta forma, al efectuar los correspondientes balances de energía o exergía y calcular la variación de energía interna nos encontrábamos con que esa variación era debida a los cambios en la presión o/y en la temperatura, es decir, lo que hemos denominado variación de energía interna sensible o variación de exergía física.

Pues bien, esta lección tiene como finalidad servir de introducción a la Termoquímica. El objeto de la **Termoquímica** es el estudio de los cambios térmicos asociados a las reacciones químicas. Cuando se produce una reacción química se modifica la estructura molecular del sistema; hay una rotura de enlaces atómicos, con formación de nuevos enlaces, es decir, nueva configuración espacial.

Como consecuencia de todo ello, hay una modificación en la energía interna del sistema, lo que denominábamos energía interna química, y de acuerdo con el Primer Principio tiene lugar en general un intercambio de energía entre el sistema que experimenta las reacciones químicas y el medio exterior. La parte de la Termodinámica que estudia la energía intercambiada (liberada o absorbida) por el sistema en un proceso químico se denomina, tal y como hemos dicho, Termoquímica.

Naturalmente, es objeto de la Termoquímica cualquier tipo de reacciones químicas. No obstante, las reacciones de mayor interés en la Ingeniería Térmica son las de combustión, ya que a través de ellas se obtiene la mayor parte de la energía que utilizamos, tanto en transporte como en los procesos industriales.

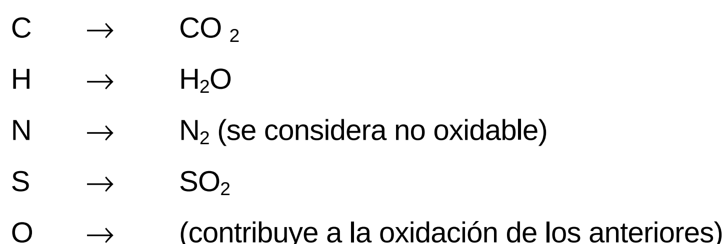
## XV.2. ESTEQUIOMETRÍA DE LAS REACCIONES.

Cuando un sistema experimenta una reacción química, sus componentes antes de que se inicie la reacción los denominaremos **reactivos** y los representaremos genéricamente con el símbolo R. A los componentes del sistema una vez finalizada la reacción los denominaremos **productos** y los representaremos con la letra P. La **estequiometría** se ocupa de las relaciones másicas entre las sustancias reaccionantes o reactivos y los productos generados.

Como hemos dicho anteriormente, en esta lección nos vamos a referir de una manera específica a las reacciones de combustión, siendo así que la estequiometría de la combustión se ocupa de las relaciones másicas entre reactivos (combustible + comburente) y los productos formados.

### XV.2.1. COMBUSTIÓN TEÓRICA O ESTEQUIOMÉTRICA.

Se denomina **combustión teórica o estequiométrica** al proceso de combinación con el oxígeno de todos los elementos reductores que constituyen el combustible para dar unos productos oxidados al grado más estable de oxidación. Un combustible está formado típicamente por carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno, siendo los productos correspondientes en esta combustión teórica los siguientes:



C → $CO_2$

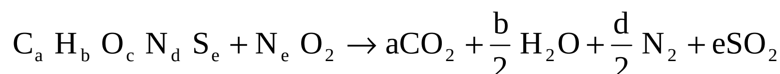
H → $H_2O$

N → $N_2$ (se considera no oxidable)

S → $SO_2$

O → (contribuye a la oxidación de los anteriores)

Así pues, la reacción de combustión estequiométrica de un combustible, del que como resultado de un análisis gravimétrico se conoce que su fórmula general es $C_a\,H_b\,O_c\,N_d\,S_e$, será



$$C_a\,H_b\,O_c\,N_d\,S_e + N_e\,O_2 \rightarrow aCO_2 + \frac{b}{2}\,H_2O + \frac{d}{2}\,N_2 + eSO_2$$

El **número estequiométrico de moles de oxígeno** o demanda teórica de oxígeno, $N_e$, es el número de moles de $O_2$ necesario para efectuar la combustión completa de un mol de combustible. Tal y como se deduce de la ecuación de la reacción anterior, este número es

$$N_e = a + \frac{b}{4} + e - \frac{c}{2}$$

y en el caso de expresarse en oxígeno atómico, sería evidentemente

$$N'_e = 2\,N_e$$

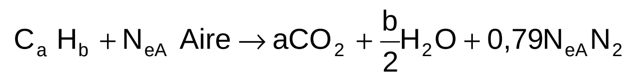
Como veremos más adelante, las reacciones de combustión teórica constituyen los procesos de referencia que se utilizan en la definición de los poderes caloríficos de los combustibles, ya que representan la máxima energía que se puede liberar de un combustible.

En el caso de que en la combustión estequiométrica se utilice el aire como comburente, definiremos la **demanda teórica de aire** como el número estequiométrico de moles de aire necesario para esa combustión completa. Ese número se obtendrá dividiendo el número estequiométrico de moles de oxígeno, $N_e$, por la fracción molar de oxígeno en el aire. Cuando no se requiere una excesiva precisión, se puede suponer que el aire está compuesto de 21% de oxígeno y 79% de nitrógeno, en volumen.

Así, consideremos el caso simple de un hidrocarburo $C_a H_b$. El número estequiométrico de moles de $O_2$ es $N_e = a + \frac{b}{4}$ por lo que el número mínimo de moles de aires será

$$N_{eA} = \frac{N_e}{0{,}21}$$

La correspondiente ecuación de combustión es



$$C_a H_b + N_{eA}\ \text{Aire} \rightarrow aCO_2 + \frac{b}{2}H_2O + 0{,}79N_{eA}N_2$$

A veces, se prefiere expresar la relación entre el combustible y el aire que se suministran a un proceso de combustión en términos de la relación **aire-combustible**, AC, que se define como la masa de aire suministrado por unidad de masa de combustible. Para obtener esta relación en la reacción teórica hasta ahora considerada, bastará pasar de moles a kilogramos, esto es

$$AC = N_{ea}\frac{M_A}{M_C}$$

donde $M_A$ es la masa molar aparente del aire y $M_C$ la masa molar del combustible en cuestión. Evidentemente, la **relación combustible-aire** es la inversa.

Es interesante señalar que en el proceso de combustión real, este mínimo de aire sería una condición necesaria pero no suficiente para conseguir la combustión total. En una situación de este tipo, el no conseguirse la combustión total puede ser debido a causas diversas, tales como una insuficiente homogeneización de la mezcla, un tiempo de residencia demasiado reducido, un efecto refrigerante de la pared del recipiente donde se realiza esa combustión, etc.

### XV.2.2. COMBUSTIÓN CON DEFECTO O EXCESO DE AIRE.

En las situaciones reales no es posible dosificar el aire o el combustible con tal exactitud que no se produzca exceso de uno u otro reactivo. Así pues, la combustión teórica hasta ahora considerada es un caso particular de unas relaciones de mezcla mucho más amplias.

Debido a sus consecuencias tan diferentes, distinguiremos aquellas situaciones en las que hay menos aire del estequiométricamente necesario para la combustión total, **mezclas ricas**, de aquellas otras en las que hay exceso de aire, a las que denominamos **mezclas**

**pobres**. El concepto de rica o pobre está vinculado al combustible, ya que es éste el reactivo que está caracterizado por un coste.

En el caso de que la combustión se realice con defecto de aire, es decir, se trata de una mezcla rica, evidentemente no será posible alcanzar la combustión total. Para formular el proceso de referencia, será necesario establecer un orden de prioridad en el consumo de oxígeno por parte de los elementos que integran el combustible.

Puesto que el oxígeno tiene una mayor afinidad para combinarse con el hidrógeno que con el carbono, todo el hidrógeno de un combustible normalmente se convierte en agua. Si no hay suficiente oxígeno, es siempre el carbono el que no reacciona completamente. Así pues, en la combustión de hidrocarburos, el orden de prioridad en el consumo de oxígeno se puede fijar de la forma siguiente:

1) $\rightarrow H_2O$ El H se oxida a $H_2O$ y si sobra O

2) $\rightarrow CO$ El C se oxida a CO y si sobra O

3) $\rightarrow CO_2$ El CO se oxida a $CO_2$ (sólo parcialmente y según la cantidad de O restante).

Es evidente que en una combustión de mezcla rica se producirán forzosamente inquemados. En el caso considerado, los inquemados son el monóxido de carbono. Por otra parte, es claro que en la combustión rica el calor liberado será menor que en la combustión teórica, ya que no se oxida todo lo oxidable.

En el caso de que la combustión se realice con exceso de aire, el oxígeno sobrante no reaccionará y aparecerá como diluyente en los productos. Si bien la existencia de este exceso es una condición necesaria para alcanzar la combustión completa, en la práctica no resulta suficiente, ya que incluso en esas condiciones se producen inquemados, debido a un mezclado incompleto durante el proceso, o bien a un tiempo insuficiente para que la combustión sea total.

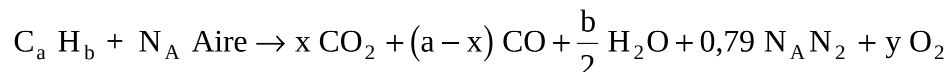
La riqueza o pobreza de la mezcla se suele caracterizar mediante el coeficiente $\lambda$, denominado **exceso ( o defecto ) de aire**, siendo

$$\lambda = \frac{N_A}{N_{eA}} = \frac{AC}{AC_e}$$

que expresa la relación entre la masa de aire utilizado en la combustión y la correspondiente a la combustión estequiométrica. Para una mezcla rica $\lambda < 1$, mientras que para una pobre $\lambda > 1$ siendo $\lambda = 1$ para la combustión estequiométrica.

La ventaja de utilizar este coeficiente estriba en que no depende de la fórmula del combustible, a diferencia de lo que ocurriría si se utilizase por ejemplo $N_A - N_{eA}$, ya que $N_{eA}$ depende de la composición. Nótese que en la literatura anglosajona se suele operar con la relación CA, lo que conduce al denominado "equivalence ratio", que es justamente el inverso de $\lambda$.

Para un $\lambda$ arbitrario, la ecuación de combustión del combustible $C_aH_b$ se puede escribir según la expresión siguiente



$$C_a\ H_b + N_A\ \text{Aire} \rightarrow x\ CO_2 + (a - x)\ CO + \frac{b}{2}\ H_2O + 0{,}79\ N_A N_2 + y\ O_2$$

Si $\lambda \leq 1$ se tiene que x = ( a + b/4) (1 - $\lambda$) y además y = 0. Por el contrario, cuando $\lambda > 1$, resulta x=0, siendo y = -( a + b/4) ( 1 - $\lambda$).

Hasta este momento, no hemos tenido en cuenta para nada la fase de los reactivos ni de los productos, pues sólo nos ha interesado aplicar el principio de conservación de la masa a cada uno de los elementos químicos presentes. No obstante, hay diversos problemas que pueden presentarse en los que es importante tener en cuenta las fases en que se encuentran los productos o reactivos.

Este es, por ejemplo, el **problema del punto de rocío** de los productos. En efecto, uno de los productos de la combustión de los hidrocarburos es el agua. Consideremos los gases de combustión como una mezcla de gases ideales y valoremos la presión parcial del vapor de agua en la mezcla. Si ésta llegara a ser mayor que la presión de saturación del agua a una temperatura dada, parte del agua condensaría. Estas gotitas de agua presentes en los humos pueden originar problemas de corrosión. Es por ello muy importante predecir el punto de rocío del gas producto, el cual dependerá de la composición del combustible y del exceso de aire.

Para finalizar, nos referimos al caso más real de que el comburente sea aire húmedo. Evidentemente, la existencia de vapor de agua modificará la cantidad de aire necesario para la combustión, así como el contenido en el agua de los productos.

Siendo $N_{AW}$ el número de moles de aire húmedo utilizados en la combustión y $x_W$ la fracción molar de agua en el aire, es decir

$$x_w = \frac{p_s}{p_a} = \frac{W\%}{100}$$

donde W% es la humedad relativa en %, el número de moles de agua que aparecen en los productos de la combustión de $C_a\ H_b$ es

$$\frac{b}{2} + x_W\ N_{AW}$$

Generalmente, el flujo de combustible, bien sea sólido, líquido o gas, suele ser bastante bien conocido. Sin embargo, el flujo de aire suele ser difícil medirlo con precisión. Indudablemente, haciendo un análisis de los productos gaseosos, se puede adquirir una gran cantidad de información acerca del proceso de combustión. Generalmente, el análisis de los gases de la combustión se da en base seca o base húmeda. En **base seca** quiere decir que no se indica el porcentaje de vapor de agua contenido en los gases; es el caso del analizador Orsat.

Expuestas estas consideraciones basadas en el principio de conservación de las especies atómicas durante las reacciones químicas e introducida la terminología habitualmente utilizada, vamos ya a estudiar los sistemas reactivos desde el punto de vista del Primer Principio.

## XV.3. DEFINICIÓN DE LOS ESTADOS NORMALES.

En la lección VII decíamos que la energía interna de un sistema ( y por lo tanto, también la entalpía ) es una pseudovariable. En efecto, decíamos entonces que no se puede asignar ningún significado físico a la diferencia entre las energías de dos sistemas diferentes, o incluso de dos porciones distintas de un mismo sistema.

Por ello, para asignar un valor a la energía de un sistema en un cierto estado se elige un estado de referencia y a ese estado se le asigna un valor arbitrario. Así, las tablas de los gases ideales se basa, arbitrariamente, en un valor cero de la entalpía en el cero absoluto, mientras que las tablas de vapor de agua utilizan como estado de referencia el líquido saturado en el estado triple y a él se le asigna un valor de la entalpía cero. No obstante, en las referencias bibliográficas se pueden encontrar tablas de propiedades termodinámicas de esas mismas sustancias en las que los estados de referencia son distintos, ya que se trata de una elección arbitraria del autor.

Este hecho no tiene ninguna repercusión mientras nos refiramos a sistemas cerrados de composición constante, ya que entonces tanto $\Delta U$ como $\Delta H$ no dependen evidentemente del estado de referencia elegido y tienen siempre el mismo valor. Pero cuando consideramos un sistema abierto o un sistema en el que hay reacciones químicas, ya no es así, puesto que esa diferencia toma un valor distinto según el estado de referencia elegido.

Para superar estas dificultades es necesario tener presente que cada sustancia tiene asociada una energía, debido a las fuerzas que ligan los átomos que la constituyen. Cuando la sustancia experimenta una reacción química, se rompen ciertas ligaduras y se forman otras, de forma que la suma de las energías de enlace de los reactivos puede ser bastante diferente a la de los productos, es decir, hay una variación en la energía interna química.

Los datos de las tablas termodinámicas hasta ahora utilizados siguen siendo útiles si se tienen en cuenta estas ideas. Para ello procederemos de la forma que se describe a continuación. En primer lugar nos referiremos a los elementos químicos y después a los compuestos y para ambos definiremos sus correspondientes estados normales.

Para definir estos **estados normales** es necesario elegir previamente unas condiciones de referencia. En los cálculos termoquímicos, las condiciones elegidas para los estados normales corresponden a 1 atm. y 25ºC (298,15 K que se representan siempre como 298 K). Cuando a esa presión y temperatura, la fase estable del elemento químico es sólido o líquido, se define como estado normal del elemento el estado real correspondiente a esas condiciones, Por el contrario, si a 1 atm y 25ºC la fase estable es la de gas o vapor, se define el estado normal del elemento como el de gas ideal en esas condiciones; en ese caso pues, el estado normal no es un estado real sino de gas ideal.

Los estados normales de los compuestos de definen de manera similar a las de los elementos, de manera que si a 1 atm y 25ºC, la fase estable del compuesto es sólido o líquido, el estado normal es el estado real, mientras que si es un gas, en ese caso el estado normal es el de gas ideal.

## XV.4. ENTALPÍA DE FORMACIÓN.

Consideremos el compuesto C, siendo su **reacción de formación**



$$\nu_1\, El_1 + \nu_2\, El_2 + \text{------} \rightarrow C$$

donde $El_1$, $El_2$,... son los elementos químicos que intervienen en la formación de C y $\nu_1$, $\nu_2$,.....sus correspondientes coeficientes estequiométricos. Suponemos además que, tanto C como los distintos elementos, se encuentran en sus correspondientes estados normales, tal y como han sido definidos anteriormente.

Se denomina **entalpía de formación** del compuesto C a la diferencia entre la entalpía del compuesto en su estado normal y la de los elementos que lo constituyen, también en sus correspondientes estados normales. Puesto que en Termodinámica, las propiedades que se refieren a esos estados se indican mediante el superíndice o, se tiene

$$\Delta h^o_{f,c} = h^o_c - \sum_i \left(\nu_i h^o_i\right)_{El} \qquad (15.1)$$

Reordenando esta ecuación, resulta

$$h^o_c = \Delta h^o_{f,C} + \sum_i \left(\nu_i h^o_i\right)_{El} \qquad (15.2)$$

Por consiguiente, el concepto de entalpía de formación permite calcular la entalpía de cualquier compuesto. Los valores de $\Delta\, h^o_{f,c}$ se obtienen mediante mediciones de laboratorio o a partir de los métodos de la Termodinámica Estadística. Se dispone de valores de entalpía de formación de numerosísimos compuestos. La tabla XV-1 presenta los valores de algunas sustancias de interés.

Por definición, la entalpía de formación de los elementos es evidentemente nula. Por otra parte, a las entalpías de los elementos en sus estados normales se les puede asignar unos valores arbitrarios, pues como luego se pondrá claramente de manifiesto, no intervienen para nada en los resultados de los cálculos termoquímicos. El convenio suele ser asignar a esa entalpía el valor nulo, es decir

$$h^o_{El} = 0 \qquad (15.3)$$

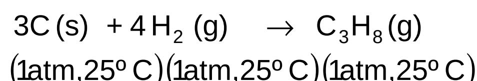
de forma que según (15.2 ), se tiene

$$h^o_C = \Delta h^o_{f,C} \qquad (15.4)$$

**Tabla XV-1**

| *Valores de la entalpía de formación de algunos compuestos.* | | |
|---|---|---|
| **Sustancia** | **Fórmula** | $\Delta\, h_f^o\left(kJ / kmol\right)$ |
| Monóxido de carbono | CO (g) | - 110.530 |
| Agua | $H_2O$ (l) | - 285.830 |
| Agua | $H_2O$ (g) | - 241.820 |
| Metano | $CH_4$ (g) | -74.850 |
| Propano | $C_3\,H_8$ (g) | -103.850 |
| Butano | $C_4\,H_{10}$ (g) | -126.232 |
| Benceno | $C_6\,H_6$ (g) | 82.930 |
| Sulfato de plomo | $Pb\,SO_4$ (c) | -919.940 |

A modo de ejemplo consideremos el caso del propano. Puesto que a 1 atm y 25º C su fase estable es vapor, el estado normal del propano es gas ideal. Su reacción de formación es



$$\underset{(1atm,25^o\,C)}{3C\,(s)} + \underset{(1atm,25^o\,C)}{4\,H_2\,(g)} \rightarrow \underset{(1atm,25^o\,C)}{C_3H_8\,(g)}$$

ya que en su estado normal el carbono es sólido y el hidrógeno gas ideal. De acuerdo con los valores de la tabla XV-1 se tiene

$$\Delta h^o_{f,C_3H_8(g)} = h^o_{C_3H_8(g)} - 3h^o_{C(s)} - 4h^o_{H_2(g)} = -103.850 \;\; kJ/kmol$$

El valor negativo simplemente indica que la entalpía del **propano** en su estado normal es menor que las sumas de las entalpías de los elementos que lo constituyen, es decir, al reestructurarse los enlaces atómicos para formarse el compuesto, ocurre que hay una disminución de la entalpía. De acuerdo con el convenio adoptado, podemos escribir

$$h^o_{C_3H_8(g)} = \Delta h^o_{f,C_3H_8(g)} = -103{,}85 \;\; kJ / mol$$

Una vez conocida la entalpía en el estado normal, el paso final es evaluarla a una cierta presión P y temperatura T, distintas de las condiciones normales. En definitiva, el problema es ya calcular la variación de entalpía entre dos estados dados de una cierta sustancia, problema que ya se resolvió en la lección XII.

A lo largo de esta lección nos vamos a referir al caso particular en que los reactivos y productos forman mezclas de gases ideales. Puesto que las reacciones de combustión se producen a unas presiones próximas a la ambiental, este modelo es aplicable a los gases de combustión así como para el comburente y el combustible, siempre que éste se encuentre en fase de gas.

Puesto que la entalpía de un gas ideal es función solamente de la temperatura, se tiene que

$$h_{i,T} = \Delta\, h^{o}_{f,298} + \left(h_T - h_{298}\right)_i$$

donde $h_T$ representa la entalpía específica a la temperatura T y $h_{298}$ a la temperatura normal de 25º C. El término entre paréntesis se lee directamente de las tablas de los gases ideales, o bien, se calcula mediante la integral

$$\int_{298}^{T} c_{pi}\,(T)\, dT$$

En definitiva, la entalpía de cualquier compuesto consta de dos partes: la que está asociada con su formación a partir de los elementos en las condiciones normales y la asociada con la variación de la temperatura a composición constante, desde el estado normal al estado dado. A este segundo término suele denominársele variación de **entalpía sensible** de la sustancia.

Para finalizar vamos a referirnos a la energía interna. Es evidente que la energía interna específica de un compuesto C en su estado normal es

$$u^{o}_{C} = h^{o}_{C} - (Pv)^{o}$$

y de acuerdo con el convenio según el cual $u^{o}_{El} = 0$ ,se tiene

$$u^{o}_{C} = \Delta\, h^{o}_{f,C} - (Pv)^{o}$$

mientras que para un elemento

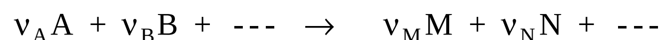
$$u^{o}_{El} = -(Pv)^{o}$$

y en el caso de que el estado normal fuera de gas ideal

$$u^{o}_{El} = -298{,}15R$$

## XV.5. ENTALPÍA DE REACCIÓN.

Consideremos una reacción química cualquiera en la que A, B,... son los reactivos y M, N,... los productos y en la que tanto reactivos como productos se encuentran en sus respectivos estados normales



$$\nu_A A + \nu_B B + \cdots \rightarrow \nu_M M + \nu_N N + \cdots$$

Se denomina **entalpía de reacción** a la diferencia entre las entalpías de los productos y de los reactivos, esto es

$$\Delta H^{O} = \sum_{i}^{P} \nu_i h_i^o - \sum_{i}^{R} \nu_i h_i^o \tag{15.6}$$

Puesto que los elementos químicos son los mismos en los reactivos que en los productos, cualquiera que sea el valor que se les asigne a las entalpías en sus estados normales se tiene evidentemente que

$$\Delta H^{O} = \sum_{i}^{P} \nu_i \quad \Delta h_{f,i}^o - \sum_{i}^{R} \nu_i h_{f,i}^o \tag{15.7}$$

Con el fin de utilizar una notación más compacta, se suele adoptar el convenio de considerar positivos los coeficientes estequiométricos de los productos y negativos los de los reactivos, es decir

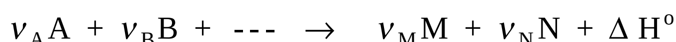
$$\nu_i > 0 \qquad i \subset P$$
$$\nu_i < 0 \qquad i \subset R$$

de modo que entonces

$$\Delta H^{O} = \sum_{i}^{P+R} \nu_i h_i^o = \sum_{i}^{P+R} \nu_i \quad \Delta h_{f,i}^o \tag{15.8}$$

Por consiguiente, conociendo los valores de las entalpías de formación de los diferentes compuestos, se puede determinar la entalpía de reacción de una reacción química cualquiera. Si $\Delta H^o > 0$, de forma que la entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos, se dice que la reacción es **endotérmica**; por lo contrario, cuanto $\Delta H^o < 0$, la reacción es **exotérmica**.

De esta manera, en la ecuación química, que es una formulación del principio de conservación de la masa de cada uno de los elementos que intervienen en ella, se añade a su derecha el valor de la entalpía de reacción, completándose así la ecuación Termoquímica, es decir



$$\nu_A A + \nu_B B + \text{---} \rightarrow \nu_M M + \nu_N N + \Delta H^o$$

A modo de ejemplo consideremos la reacción del combustión del monóxido de carbono



$$CO\,(g) + 1/2\ O_2\,(g) \rightarrow CO_2(g)$$

puesto que $\Delta h_{f,CO}^o = -110{,}53\ \text{kJ/mol}$ y $\Delta h_{f,CO_2}^o = -393{,}52\ \text{kJ/mol}$, se tiene

$$\Delta H^o = h_{CO_2(g)}^o - \frac{1}{2} h_{O_2(g)}^o - h_{CO(g)}^o = \Delta h_{f,CO_2(g)}^o - \Delta h_{f,CO(g)}^o = -282{,}99\ \text{kJ/mol}$$

de modo que la ecuación termoquímica correspondiente es



$$CO\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g)\,\Delta H^o = -283\ kJ/mol$$

Se trata de una reacción exotérmica, ya que la entalpía del producto es menor que la entalpía de los reactivos en sus correspondientes estados normales.

Todo lo dicho hasta este momento sobre la entalpía de reacción se aplica igualmente a la **energía interna de reacción**, $\Delta U^O$. Se define ésta como la diferencia entre la energía interna de los productos y reactivos en sus respectivos estados normales, de modo que

$$\Delta U^O = \sum_i^{P+R} \nu_i u_i^o = \sum_i^{P+R} \nu_i h_i^o - P^o \sum_i^{P+R} \nu_i u_i^o$$

es decir

$$\Delta U^O = \Delta H^O - P^o\,\Delta V^O \qquad (15.9)$$

Puesto que si entre los estados normales existen sólidos y líquidos el volumen específico de éstos es mucho más pequeño que el del gas ideal, se puede considerar aproximadamente que

$$\Delta U^O \approx \Delta H^O - 298\,R \sum_i^{g} \nu_i$$

y por tanto

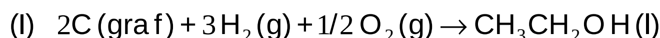
$$\Delta U^O \approx \Delta H^O - 298\,R \sum_i^{g} \nu_i \qquad (15.10)$$

## XV.6. LEYES TERMOQUÍMICAS.

Dado que la energía interna y la entalpía son variables termodinámica, es evidente que la entalpía de reacción o la energía interna de reacción de una cierta reacción química serán las mismas tanto si la reacción se verifica en una etapa como si tiene lugar en varias. Así pues, el valor $\Delta H^o$ o de $\Delta U^o$ depende solamente de los estados inicial y final y no de las etapas intermedias por las que pueda haber pasado el sistema.

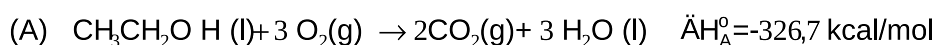
Esta afirmación, que tradicionalmente se conoce como la **ley de Hess**, no es más que una consecuencia de la propia definición de la entalpía de reacción. Una importante consecuencia de la ley de Hess es la de que las ecuaciones Termoquímicas se pueden combinar algebraicamente. Esta consecuencia tiene gran interés, ya que nos permite calcular la entalpía de reacción de una cierta reacción de modo indirecto, mediante una combinación de reacciones cuyo estudio termoquímico directo sea viable.

A modo de ejemplo, supongamos que queremos determinar la entalpía de reacción de la siguiente reacción química de formación



$$\text{(I)} \quad 2C\,(graf) + 3\,H_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) \rightarrow CH_3CH_2OH\,(l)$$

sabiendo que



$$\text{(A)} \quad CH_3CH_2OH\,(l) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3\,H_2O\,(l) \qquad \text{Ä}H_A^o = -326{,}7 \text{ kcal/mol}$$



$$\text{(B)} \quad C\,(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_B^o = -94{,}05 \text{ kcal/mol}$$



$$\text{(C)} \quad H_2\,(g) + 1/2O_2\,(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H_C^o = -68{,}32 \text{ kcal/mol}$$

Puesto que (I) = 2 (B) + 3 (C) - (A) se tiene igualmente

$$\Delta H_I^o = 2\Delta H_B^o + 3\Delta H_C^O - \Delta H_A^O = 66{,}36 \text{ kcal/mol}$$

Por otra parte, es también evidente que la entalpía de reacción de una cierta reacción es exactamente igual y de signo opuesto a la de esa misma reacción realizada en sentido inverso, es decir

$$\Delta H_I^o = -\Delta H_{(-I)}^O$$

Históricamente esta afirmación se conoce como la **ley de Lavoisier**.

Para finalizar, vamos a considerar un ejemplo de aplicación de estas dos leyes Termoquímicas. Consideremos nuevamente la reacción genérica a la que nos referíamos en el apartado XV.5. Podemos suponer que esa transformación de los estados normales de A, B, ... a los estados normales de M, N, ... se realiza por vía indirecta, esto es, a través de los estados normales de los elementos químicos, tal y como se muestra en el esquema de la figura 15.1

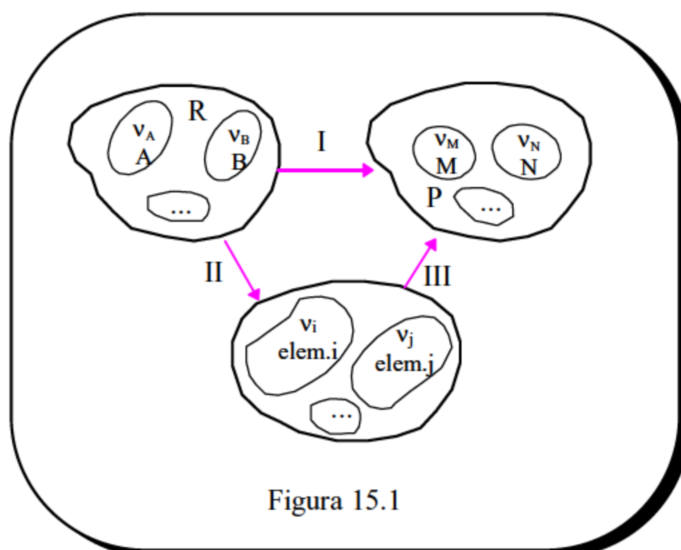


Figura 15.1

De acuerdo con la ley de Hess, se tiene

$$\Delta H_I^o = \Delta H_{II}^o + \Delta H_{III}^o$$

y según la ley de Lavoisier

$$\Delta H_{II}^o = -\Delta H_{(-II)}^o$$

Ahora bien, la reacción (-II) es la reacción de formación de las sustancias A, B,... , en tanto que la III es la reacción de formación de M, N,... Por consiguiente

$$\Delta H_{(-II)}^o = \sum_i^R \nu_i \, \Delta h_{f,i}^o \qquad \Delta H_{(III)}^o = \sum_i^p \nu_i \, \Delta h_{f,i}^o$$

de modo que

$$\Delta H_I^o = -\nu_A \, \Delta h_{f,A}^o - \nu_B \, \Delta h_{f,B}^o ------ + \nu_M \, \Delta h_{f,M}^o + \nu_N \, \Delta h_{f,N}^o + ----$$

es decir

$$\Delta H_I^o = \sum_i^{P+R} \nu_i \, \Delta h_{f,i}^o$$

Así pues, tal y como anteriormente comentábamos, el valor asignado a las entalpías de los elementos en sus estados normales no interviene para nada en los que resultan de las entalpías de reacción. Por ello, se adopta el convenio de asignarles un valor nulo.

## XV.7. PODER CALORÍFICO DE UN COMBUSTIBLE.

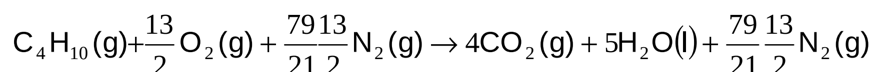
En la sección XV-5 hemos definido la entalpía de reacción de una manera general, de modo que esa definición es válida para una reacción cualquiera. Vamos ahora a considerar de manera específica las reacciones de combustión, que son las que presentan un mayor interés para nosotros.

Sea la reacción de combustión completa de un cierto combustible. Puesto que se trata de una reacción exotérmica, su entalpía de reacción será negativa. Pues bien, se define el **poder calorífico** de un combustible como la entalpía de reacción de su reacción de combustión completa, cambiada de signo.

En las referencias bibliográficas nos encontramos con que generalmente se suelen definir para un mismo combustible dos poderes caloríficos distintos. Esto es así cuando entre los productos de esa combustión completa se encuentra el agua. En las condiciones de 1 atm y 25º C la fase estable es la de líquido de manera que cuando se considera como estado normal del agua el del agua líquida, se define el **poder calorífico superior**, PCS.

Ahora bien, el agua formada en una reacción de combustión se encuentra en fase de vapor acompañando a los humos. Por ello, conviene definir el **poder calorífico inferior**, PCI, para el que se considera que el estado normal del agua en esas condiciones es el del gas ideal.

A modo de ejemplo, vamos a calcular los poderes caloríficos superior e inferior del butano. Para el cálculo del PCS, la reacción de combustión completa es



$$C_4H_{10}(g)+\frac{13}{2}O_2(g)+\frac{79}{21}\frac{13}{2}N_2(g)\rightarrow 4CO_2(g)+5H_2O(l)+\frac{79}{21}\frac{13}{2}N_2(g)$$

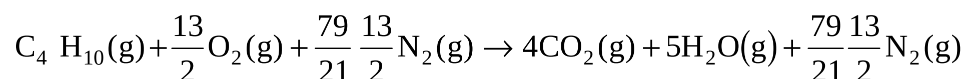
La entalpía de reacción resulta

$$\Delta H^o = 5\Delta h^o_{f,H_2O(l)} + 4\Delta h^o_{f,CO_2(g)} - \Delta h^o_{f,C_4H_{10}(g)} = -2.874{,}9\ kJ/mol$$

Por consiguiente

$$PCS = -\Delta H^o = 2.874{,}9\ kJ/mol$$

Para el cálculo del PCI, la reacción de combustión completa que hay que considerar es



$$C_4H_{10}(g)+\frac{13}{2}O_2(g)+\frac{79}{21}\frac{13}{2}N_2(g)\rightarrow 4CO_2(g)+5H_2O(g)+\frac{79}{21}\frac{13}{2}N_2(g)$$

La entalpía de reacción es ahora

$$\Delta H^o = 4\,\Delta h^o_{f,CO_2(g)} + 5\Delta h^o_{f,H_2O(g)} - \Delta h^o_{f,C_4H_{10}(g)} = -2.655{,}4\ kJ/mol$$

de forma que

$$\text{PCI} = -\Delta H^o = 2.655{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Evidentemente, la relación que liga el PCS con el PCI en este caso es

$$\text{PCS} = \text{PCI} + 5\left(\Delta h^o_{f,H_2O(g)} - \Delta h^o_{f,H_2O(l)}\right)$$

o lo que es lo mismo

$$\text{PCS} = \text{PCI} + 5\left(h^o_{H_2O(g)} - h^o_{H_2O(l)}\right)$$

Es importante comprender con claridad el significado del término entre paréntesis de la igualdad anterior. Con el símbolo $h^o_{H_2O(l)}$ representamos la entalpía específica del agua líquida a 1 atm y 25º C, estado L del diagrama, mientras que $h^o_{H_2O(g)}$ es la entalpía del agua gas ideal en esas condiciones, estado G. En la figura 15.2. se han dibujado el diagrama P-v del agua y el diagrama P-v del agua gas ideal.

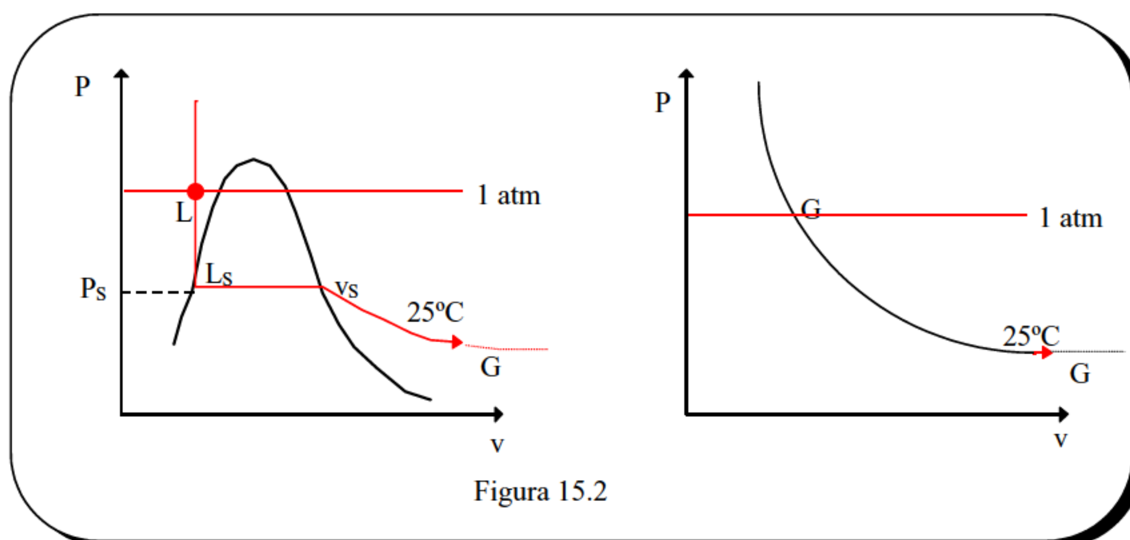


Figura 15.2

Para calcular esa diferencia de entalpías habrá que considerar un proceso auxiliar cuasiestático que enlace ambos estados. Ahora bien, los estados L y G se encuentran en diagramas de fase distintos, pues uno de ellos es real pero el otro es de gas ideal. Sin embargo, el estado $G_o$ situado sobre la isoterma de 25º C y en el límite en que la presión tiende a cero, es común a ambos diagramas ya que en esas condiciones todo gas real se hace ideal. Dado que la entalpía de $G_o$ coincide con la de G, el problema se reduce entonces al cálculo de la variación de entalpía entre los estados L y $G_o$

Evidentemente, el camino más sencillo a elegir es la isoterma de 25 ºC que pasa por ambos estados. Desde $G_o$ hasta el estado de vapor saturado $V_s$, la variación de entalpía es despreciable, ya que en esa zona de estados la presión es muy baja (téngase en cuenta que a 25 ºC la presión de saturación es $p_s$ = 31,69 mbar), de modo que el agua se comporta como un gas ideal.

Entre $V_s$ y $L_s$ la diferencia de entalpía es la entalpía de vaporización a esa temperatura, siendo l (25 º C) = 2442,3 kJ/kg. Por último, habrá que tener en cuenta la variación de entalpía con la presión en el estado líquido desde $P_s$ hasta la presión de 1 atm, estado L. Como ya hemos estudiado en una lección anterior, este término es también muy pequeño. En definitiva, resulta:

$$PCS - PCI = 5\, l\,(25^{o}\,C)$$

## XV.8. VARIACIÓN DE LA ENTALPÍA DE REACCIÓN CON LA TEMPERATURA.

Disponiendo de las tablas de las entalpías de formación en las condiciones normales, podemos determinar la entalpía de reacción de cualquier reacción química en esas condiciones, es decir, a 25º C y 1 atm. Si solamente fuéramos capaces de determinar las entalpías de reacción a 25 º C, el interés de esas tablas no sería excesivamente grande.

Sin embargo, la situación no es esa, ya que conociendo $\Delta H^{o}_{298}$ podemos determinar $\Delta H^{o}_{T}$ a cualquier otra temperatura, con sólo calcular la variación de la entalpía de reacción con la temperatura, para lo cual habrá que conocer como varían con la temperatura la entalpía de los reactivos y la de los productos de la reacción.

Supongamos que se desea evaluar la entalpía de reacción a una temperatura T, por ejemplo, superior a 25º C. Puesto que las entalpías de reacción son cambios de entalpía entre un estado inicial y otro final, se calculan para cualquier trayectoria conveniente que conecte a ambos. Así, para el cálculo de $\Delta H^{o}_{T}$, se considera el proceso formado por las tres etapas siguientes:

1. Se supone un enfriamiento de los reactivos desde T hasta 25º C. Este enfriamiento es a presión constante, de manera que cada uno de los reactivos está siempre a la presión de 1 atm. Si no se producen transiciones de fase, esta variación de entalpía se calcula una vez conocidas las capacidades térmicas de los reactivos. En efecto

$$\Delta H^{o}_{R} = \sum_{i}^{R} \nu_i \int_{T}^{298} c^{o}_{pi}\, dT$$

donde $\Delta H^{o}_{R}$ representa este cambio de entalpía para todos los reactivos, cada uno de ellos a la presión de 1 atm.

2. En esta segunda etapa se considera que se produce la reacción, de forma que se pasa de los reactivos en sus estados normales a los productos, también en sus estados normales. La variación de entalpía es la entalpía de reacción antes obtenida, esto es

$$\Delta H^o_{298}$$

3. Se calientan los productos a presión constante desde 298 a T, de forma que cada producto permanece en todo momento a la presión de 1 atm. Si no se producen transiciones de fase, la variación de entalpía en esta etapa es

$$\Delta H^o_P = \sum_i^P \nu_i \int_{298}^{T} c^o_{pi} \, dT$$

La suma de las tres etapas nos lleva a los reactivos desde la temperatura T y presión de 1 atm a los productos, también a la temperatura T y la misma presión. En la figura 15.3 se representa sobre un diagrama H-T las variaciones de entalpía de los reactivos y productos en función de la temperatura. Hemos supuesto que se trata de una reacción exotérmica.

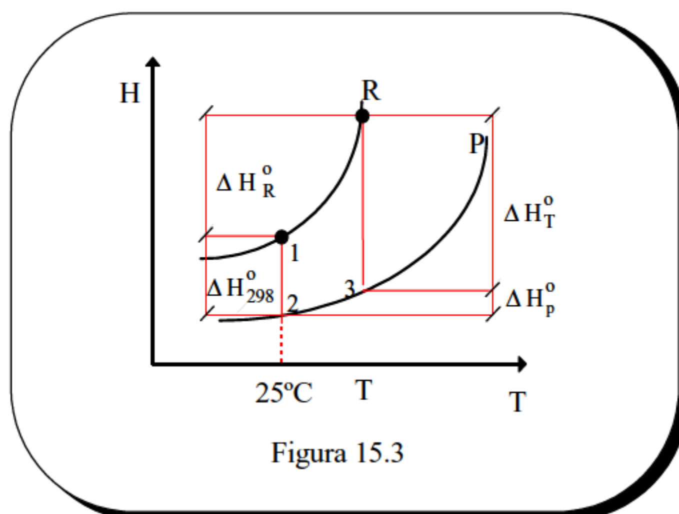


Figura 15.3

Por consiguiente

$$\Delta H^o_T = \Delta H^o_R + \Delta H^o_{298} + \Delta H^o_P$$

Si se deriva esta ecuación respecto de la temperatura se tiene

$$\frac{d\,\Delta H^o_T}{dT} = \frac{d\,\Delta H^o_R}{dT} + \frac{d\,\Delta H^o_P}{dT} = \sum_i^{R+p} \nu_i \; c^o_{pi}$$

En definitiva, el miembro de la derecha de la igualdad representa el incremento de la capacidad térmica del sistema, consecuencia de la reacción química, de manera que podemos escribir

$$\frac{d\,\Delta H^o_T}{dT} = \Delta c^o_p \qquad (15.11)$$

que es la denominada **ecuación de Kirchhoff**.

De manera general, si se conoce la entalpía de reacción a una temperatura $T_1$ y se desea determinar su valor a la temperatura $T_2$, habrá que integrar la ecuación de Kirchhoff entre ambas y así

$$\Delta H^o_{T_2} = \Delta H^o_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c^o_p dT \qquad (15.12)$$

Si en ese intervalo de temperaturas ($T_1$, $T_2$) alguna de las sustancias cambia de fase, es necesario tener en cuanta la variación de entalpía que dicho cambio de fase supone, a fin de realizar correctamente este cálculo de la entalpía de reacción.

Para poder integrar la ecuación anterior se necesita conocer la variación de los calores específicos $c^o_{pi}$ con la temperatura. Si expresamos esa dependencia mediante un desarrollo en serie de potencias de la temperatura y consideramos solamente los tres primeros términos de ese desarrollo, es decir

$$c^o_{pi} = \alpha_i + b_i T + c_i T^2$$

resulta entonces

$$\Delta c^o_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2$$

siendo

$$\Delta a = \sum_i \nu_i a_i \,,\; \Delta b = \sum_i \nu_i b_i \quad y \quad \Delta c = \sum_i \nu_i c_i$$

Volviendo a la ecuación de Kirchhoff integrada y sustituyendo los valores anteriores, resulta

$$\Delta H^o_{T_2} = \Delta H^o_{T_1} + a\left(T_2 - T_1\right) + \frac{\Delta b}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) + \frac{\Delta c}{3}\left(T_2^3 - T_1^3\right) \qquad (15.13)$$

Si $T_1$= 298, la temperatura de los estados normales, y $T_2$ es una temperatura T cualquiera, la ecuación anterior será ahora

$$\Delta H^o_T = \Delta H^o_{298} + \Delta a\left(T - 298\right) + \frac{\Delta b}{2}\left(T^2 - 298^2\right) + \frac{\Delta c}{3}\left(T^3 - 298^3\right)$$

Así pues, el valor de $\Delta H^o$ se puede calcular si se conoce la entalpía de reacción a una sola temperatura, por ejemplo, a 25º C.

## XV.9. CÁLCULO DE LA VARIACIÓN DE ENTALPÍA DE UN SISTEMA REACCIONANTE.

Expuestas estas ideas que constituyen el fundamento de la Termoquímica, vamos a tratar de resolver el problema del cálculo de la variación de entalpía (o de energía interna) en un caso general.

Supongamos un sistema al que llamaremos R, que se encuentra en las condiciones $P_1$ y $T_1$, siendo $N_1$, $N_2$,...$N_c$ el número de moles de cada uno de los componentes que lo integran. Este sistema experimenta un proceso, consistente en una serie de reacciones químicas, en el transcurso del cual puede intercambiar calor y trabajo con el medio exterior, hasta alcanzar un estado final de equilibrio. En ese estado final al que llamaremos P, la presión es $P_2$ y la temperatura $T_2$, siendo la nueva composición del sistema $N'_1, N'_2, ...$; en general, habrán desaparecido algunos compuestos y se habrán formado otros nuevos. El objetivo es calcular la variación de entalpía experimentada por el sistema.

Dado que se trata de calcular la variación de una variable termodinámica, podemos considerar cualquier camino termodinámico entre dichos estados. En la figura 15.5 se presenta un esquema de la serie de etapas intermedias de que consta el proceso auxiliar elegido y que se describe a continuación:

1. Separación de cada una de las sustancias que constituyen la mezcla R, dejando cada una de ellas a la presión $P_1$ y la temperatura $T_1$. Como se estudia en la Termodinámica Química, éste es el proceso inverso de mezcla, de manera que la variación de entalpía en esta 1ª etapa es la entalpía de mezcla cambiada de signo.

En el caso particular de los gases ideales, no hay variación de entalpía, es decir, la entalpía de mezcla es nula, de forma que

$$\Delta H_I = 0$$

2. Paso de cada una de las sustancias que forman R desde las condiciones ( $P_1$, $T_1$) a las condiciones normales (1 atm, 25º C). Esta etapa representa por tanto, la suma de las variaciones de entalpía con la presión y temperatura de cada sustancia, es decir

$$\Delta H_{II}^{o} = \sum_i N_i \left[ h_i\left(1\,\text{atm}, 25^{o}\,\text{C}\right) - h_i\left(P_{1,} T_1\right) \right]$$

En el caso particular de los gases ideales, este término es

$$\Delta H_{II} = \sum_i N_i \int_{T_i}^{298} c_{pi}^{o} dT$$

3. Las reacciones químicas tienen lugar a 298 K, formándose los productos en sus estados normales. Por consiguiente, la variación de entalpía en esta etapa es

$$\Delta H^o_{III} = \sum_i^p N^{'}_i \; h^o_{i,298} - \sum_i^R N_i \; h^o_{i,298} = \sum_i^{R+P} \nu_i \; \Delta h^o_{fi}$$

Evidentemente, este término es función de las entalpías de reacción de las distintas reacciones químicas que tienen lugar. Para expresarlo de una forma mas sencilla vamos a introducir el concepto de grado de avance de una reacción.

Si en un intervalo de tiempo dt se produce una variación $dN_1$, $dN_2$,...del número de moles de los reactivos y productos de una cierta reacción, esas variaciones son tales que divididas por sus correspondientes coeficientes estequiométricos son iguales, es decir

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = ----- = d\varepsilon \qquad (15.15)$$

donde **d**$\varepsilon$ es el factor de proporcionalidad. Por consiguiente, podemos expresar la composición final conociendo la inicial y el valor de un parámetro al que se denomina **grado de avance** de la reacción. En efecto, integrando la ecuación anterior desde la composición inicial, cuando el grado de avance es cero, hasta el estado final, para el que el grado de avance es $\varepsilon$, se tiene

$$N^{'}_i = N_i + \nu_i \varepsilon$$

En el caso de que la sustancia **i** interviniera en **r** reacciones químicas distintas, podremos expresar la composición final en función de la inicial y de los grados de avance de cada una de las r reacciones, esto es

$$N^{'}_i = N_i + \sum_{j=1}^{r} \nu_{ij} \varepsilon_j$$

donde $\nu_{ij}$ es el coeficiente estequiométrico de la sustancia **i** en la reacción química **j**

Sustituyendo esta expresión en la fórmula que define $\Delta \; \Delta H^o_{III}$ resulta

$$\Delta H^o_{III} = \sum_{j=1}^{r} \left( \sum \nu_{ij} h^o_1 \right)_j \varepsilon_j = \sum_{j=1}^{r} \Delta H^o_j$$

4. Paso de cada una de las sustancias que se encuentran en P, algunas de las cuales se han formado en la etapa anterior, desde las condiciones normales ( 1 atm, 25º C ) a las condiciones finales ($P_2$, $T_2$). La variación de entalpía correspondiente a esta etapa es

$$\Delta H^{o}_{IV} = \sum_{i}^{p} N'_i \left[ h_i(P_2, T_2) - h_i(1\ \text{atm}, 25^{o}\,C) \right]$$

y en el caso particular de los gases ideales

$$\Delta H^{o}_{IV} = \sum_{i}^{p} N'_i \int_{298}^{T_2} c^{o}_{pi}\, dT$$

5. Proceso de mezcla, de forma que a partir de las sustancias puras cada una de ellas en las condiciones ($P_2$, $T_2$), se forma la mezcla también en esas mismas condiciones.

   En un caso general, la variación de entalpía en esta 5ª etapa corresponde a lo que se denomina entalpía de mezcla. Para los gases ideales, esta entalpía de mezcla es nula, de modo que

$$\Delta H_V = 0$$

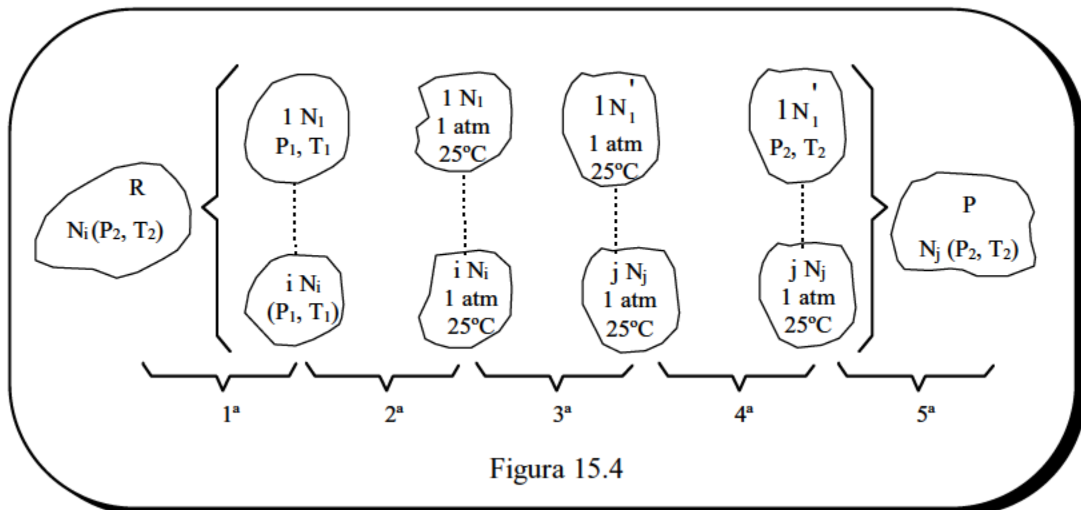


Figura 15.4

En definitiva, la variación de entalpía entre el estado final P y el inicial R es

$$\Delta H = H_p - H_R = \Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H^{o}_{III} + \Delta H_{IV} + \Delta H_V$$

y en el caso que aquí nos interesa, de que tanto R como P formen sendas mezclas de gases ideales, entonces

$$\Delta H = \sum_{i}^{R} N_i \int_{T_1}^{298} c_{pi}^{o} dT + \sum_{j=i}^{r} \Delta H_j^{o} \varepsilon_j + \sum_{i}^{p} N_i^{'} \int_{298}^{T_2} c_{pi}^{o} dT \qquad (15.16)$$

o también

$$\Delta H = \sum_{i}^{P} N_i^{'} \left( \Delta h_f^{o} + h_{T_2} - h_{298} \right)_i - \sum_{i}^{R} N_i \left( \Delta h_f^{o} + h_{T_1} - h_{298} \right)_i \qquad (15.17)$$

## XV.10. BALANCE DE ENERGÍA EN UN SISTEMA REACCIONANTE CERRADO.

Consideremos un sistema contenido en un recipiente de paredes rígidas y en el que tienen lugar una serie de reacciones químicas, en virtud de las cuales el sistema pasa de un estado inicial R ($P_1$ $T_1$, $N_1$, $N_2$,...) a otro final P ($P_2$, $T_2$, $N_1^{'}, N_2^{'}$ ...) Puesto que no existe trabajo volumétrico ni ningún otro tipo de trabajo intercambiado, del balance de energía se tiene la ecuación siguiente

$$Q = \Delta U = U_p - U_R$$

Como decíamos anteriormente, vamos a suponer que tanto R como P son mezclas ideales, de modo que sus entalpías de mezcla son nulas. Además, consideraremos que la variación de la entalpía con la presión para las distintas sustancias que constituyen tanto R como P es despreciable. Hechas estas aproximaciones y puesto que a volumen constante se tiene que

$$\Delta U = \Delta H - V \Delta p$$

siendo

$$u_{i,T} = h_{i,T} - (Pv)_{i,T} = \left[ \Delta h_{f,298} + h_T - h_{298} - (Pv)_T \right]_i$$

se puede escribir

$$Q = \left[ \sum_{i}^{P} N_i^{'} \Delta h_{f,i}^{o} - \sum_{i}^{R} N_i \Delta h_{f,i}^{o} \right] + \left[ \sum_{i}^{P} N_i^{'} \left( h_{T_2} - h_{298} \right)_i + \sum_{i}^{R} N_i \left( h_{T_1} - h_{298} \right)_i \right] - \left[ \sum_{i}^{P} N_i^{'} (Pv)_{i,T_2} - \sum_{i}^{R} N_i (Pv)_{i,T_1} \right] \qquad (15.18)$$

o también

$$Q = \sum_i^P N_i^{'} \Delta h_{f,i}^o - \sum_i^R N_i \, \Delta h_{f,i}^o + \sum_i^P N_i^{'} \left( u_{T_2} - u_{298} \right)_i - \sum_i^R N_i \left( u_{T_1} - u_{298} \right)_i -$$
$$\sum_i^P N_i^{'} (Pv)_{i,298} + \sum_i^R N_i \, (Pv)_{i,298} \tag{15.19}$$

Además, el volumen de los componentes sólidos y líquidos que participan en una reacción química es muy pequeño comparado con el de los componentes en fase de gas. Así pues, en las sumas anteriores que contienen términos $(Pv)_i$, sólo será necesario tener en cuenta las sustancias que se encuentren en fase de gas, Además supondremos que éstos son gases ideales, de modo que $(Pv)_i$ se puede sustituir por R T. En definitiva, las ecuaciones anteriores pueden ser escritas en la forma siguiente

$$Q = \sum_i^P N_i^{'} \left( \Delta h_f^o + h_{T2} - h_{298} \right)_i - \sum_i^R N_i \left( \Delta h_f^o + h_{T1} - h_{298} \right)_i -$$
$$RT_2 \sum_i^g N_i^{'} + RT_1 \sum_i^g N_i \tag{15.20}$$

y también

$$Q = \sum_i^P N_i^{'} \left( \Delta h_f^o + u_{T2} - u_{298} \right)_i - \sum_i^R N_i \left( \Delta h_f^o + u_{T1} - h_{298} \right)_i - R \; 298 \; \Delta N \tag{15.21}$$

siendo $\Delta N$ el número de moles de productos en fase de gas menos el número de moles de reactivos, también en fase de gas.

Cuando las reacciones de combustión tienen lugar en un recipiente cerrado, entonces tiene interés conocer la presión máxima teórica que se puede alcanzar en el recipiente. Es evidente que esta presión máxima se alcanzará cuando la combustión es adiabática y completa. Para poder calcular dicha presión máxima de una manera elemental, supondremos que la energía de la combustión se libera de modo instantáneo y que los productos alcanzan la condición de equilibrio interno también de modo instantáneo.

La temperatura final se calcula a partir del balance de energía, siendo ahora

$$\Delta U = 0$$

es decir

$$\Delta U^o + \sum_i^R N_i \left( u_{T1} - u_{298} \right) + \sum_i^p N_i^{'} \left( u_T - u_{298} \right)_i = 0 \tag{15.31}$$

Conocida la temperatura final T será necesario resolver la ecuación anterior mediante un proceso iterativo. Calculada así esa temperatura T, P la presión final puede obtenerse a partir de la relación

$$P_f = \sum N_i^{'} \frac{RT}{V}$$

donde V es el volumen del recipiente. Si éste no fuera conocido, podría calcularse $P_f$ a partir de la presión inicial $P_1$, ya que

$$P_f = P_1 \frac{\sum_i^{P} N_i^{'} T}{\sum_i^{R} N_i T_i}$$

# *BIBLIOGRAFIA.*

1 - Castellan G.W., Fisicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, 1.971.

2 - Smith J.M. y Van Ness H.C., Introducción a la Termodinámica en la Ingeniería Química, Mc Graw-Hill, 1.980.

3 - Kyle B.G., Chemical and process thermodynamics, PHI, Englewood Cliffs, 1.984.

4 - Benson R.S., Advanced Engineering Thermodynamics, Pergamon Press, 1977.

5 - Wark K., Termodinámica, Mc Graw-Hill, 1984 (Cuarta edición).

6 - Mahan B.H., Elementary Chemical Thermodynamics, W.A. Benjamin, 1.973.

7 - Nash L.K., Elements of Chemical Thermodynamics, Addison-Wesley, 1.969.

# ANEXO A UNIDADES Y SISTEMAS DE UNIDADES. INTRODUCCIÓN AL ANÁLISIS DIMENSIONAL

## A.1 DIMENSIÓN, MAGNITUD Y UNIDAD.

Las leyes de la Física son formuladas de un modo conciso mediante relaciones matemáticas entre propiedades o características del sistema objeto de estudio. Estas propiedades, que pueden ser determinadas de un modo cuantitativo, es decir, son medibles, reciben el nombre de **magnitudes**. Así, el volumen de un recipiente, el diámetro de un eje, la velocidad a que se desplaza un automóvil son ejemplos de magnitudes físicas.

Cuando nos referimos a magnitudes tales como el diámetro de un eje, la altura de un depósito de agua, la longitud de una cuerda, etc, vemos que todas ellas tienen algo en común; en efecto, todas ellas son longitudes. Igualmente, magnitudes tales como la velocidad de desplazamiento de las moléculas de oxígeno en el aire, la velocidad de los neutrones en un reactor de fisión, etc, tienen todas en común el hecho de ser velocidades.

En el primer caso diremos que esas magnitudes pertenecen a la dimensión longitud, mientras que en el segundo caso todas las magnitudes mencionadas tienen la dimensión velocidad. Por consiguiente, la **dimensión** es un concepto colectivo, al cual pertenecen un gran número de magnitudes referidas a distintos objetos, pero tales que todas ellas expresan una característica similar. En definitiva, hablaremos de dimensión cuando nos referimos a la cualidad de una magnitud, no a su valor cuantitativo.

Para expresar el valor de una magnitud es necesario definir una unidad. La **unidad** de una magnitud es una magnitud cualquiera de la misma dimensión y que ha sido exactamente definida. Así, la unidad de fuerza debe ser una fuerza determinada y no puede ser por ejemplo, una masa o una longitud.

En general, si para una magnitud M cualquiera designamos $U_M$ a la unidad elegida y {M} es el valor numérico que toma para esa unidad, evidentemente se tiene

$$M = \{M\}\, U_M$$

El valor numérico es siempre adimensional, es decir es un simple número. Así, cuando decimos que la longitud de una viga es l = 5 m, 1m es la unidad y 5 es el valor numérico.

Naturalmente que el valor de una magnitud se puede expresar mediante distintas unidades. Al cambiar la unidad, el valor numérico se modificará, pero evidentemente la magnitud permanecerá invariable. Así, volviendo al ejemplo anterior, podemos escribir

$$l = 5\text{m} = 5000 \text{ mm} = 0{,}005 \text{ Km}$$

Lo dicho anteriormente nos pone de manifiesto que las relaciones entre magnitudes (expresión matemática de las leyes de la Física) son independientes de las unidades utilizadas, lo que representa una gran ventaja práctica. Llegados a este punto es conveniente que hagamos una clara distinción entre el álgebra de la matemática pura, que es esencialmente la expresión de las relaciones entre números (no siendo del interés del matemático el conocimiento de la realidad a que se refieren dichos números, si es que se refieren a alguna ) y el álgebra de la Física, que como hemos dicho anteriormente expresa relaciones entre magnitudes físicas.

Precisamente, el hecho de que sean magnitudes las que intervienen en las ecuaciones de la Física impone ciertas restricciones. En efecto, el proceso matemático de suma, resta e igualación tiene sentido solamente cuando se aplica a magnitudes de la misma dimensión. Así, no podemos sumar una masa con un intervalo de tiempo o igualar una masa con una velocidad, sino que sumaremos masa con masa e igualaremos velocidad a velocidad.

En definitiva, una relación para que sea correcta y tenga significado físico debe satisfacer la condición de que los términos que se suman se restan o se igualan tengan la misma dimensión. Cuando esta condición se cumple, se dice entonces que la ecuación es **dimensionalmente homogénea**.

Una consecuencia de todo esto es que los argumentos de las funciones matemáticas que se pueden expresar mediante series han de ser simples números sin unidades. Por ejemplo, en la función exponencial $e^x = 1 + x + x^2/2 + ...$, a menos que x sea un número, los términos de la serie no pueden tener la misma dimensión y por tanto, la expresión no es dimensionalmente homogénea. Por la misma razón, solamente los logaritmos de números tienen sentido. Consideraciones semejantes se pueden aplicar a las funciones trigonométricas e hiperbólicas.

Por otra parte, las magnitudes se pueden multiplicar y dividir por cualquier otra, independientemente de su dimensión, siendo el resultado una nueva magnitud. Así, al dividir la masa de un sistema por su volumen el resultado obtenido es la magnitud que llamamos densidad.

## A.2 DIMENSIONES FUNDAMENTALES Y UNIDADES FUNDAMENTALES.

En cada rama de la Física existe una serie de dimensiones que interviene en ella. Pero no todas son independientes, ya que en general se pueden establecer relaciones. Si es M el número de dimensiones que intervienen y N el de relaciones que se pueden establecer, M-N es el número de dimensiones que no se pueden definir a partir de otras. A estas **dimensiones** se les denomina **fundamentales** y las restantes son las dimensiones derivadas.

A modo de ejemplo consideremos la Geometría, en la que intervienen tres dimensiones: longitud, superficie y volumen. Entre estas tres dimensiones existen, sin embargo, dos relaciones

$$\text{Superficie} = (\text{Longitud}) \cdot (\text{Longitud})$$

$$\text{Volumen} = (\text{Superficie}) \cdot (\text{Longitud})$$

Por consiguiente, en la geometría M-N = 3-2 = 1, es decir, habrá una dimensión fundamental.

El hecho de que existan dimensiones fundamentales no supone ninguna insuficiencia, es más bien producto de una necesidad. En efecto, en cada área de la Física debe haber una serie de conceptos que no pueden definirse a partir de otros y que son la base de los demás. Es lógico esperar que cuanto más compleja sea el área considerada mayor será el número de dimensiones fundamentales que se necesiten. Así, la Geometría requiere una dimensión fundamental, la Cinemática dos, la Mecánica tres y la Termodinámica cuatro.

Es importante resaltar que la elección de las dimensiones fundamentales es totalmente arbitraria, de manera que no existe ninguna diferencia de categoría entre una dimensión fundamental y una derivada. Así, en Geometría generalmente se considera como dimensión fundamental a la longitud L, siendo la dimensión de la superficie $L^2$ y la del volumen $L^3$. Pero igualmente podríamos considerar a la superficie S como dimensión fundamental, en cuyo caso la dimensión de la longitud sería $S^{1/2}$ y la del volumen $S^{3/2}$. En Cinemática se toman como dimensiones fundamentales la longitud L y el tiempo Z, en Mecánica se elige como tercera dimensión fundamental la masa M y en algunos casos la fuerza F y en Termodinámica, se escoge como cuarta dimensión la temperatura T.

Para cada dimensión existe como mínimo una unidad para así poder expresar, mediante el producto de un valor numérico y la unidad, todas las magnitudes correspondientes a esa dimensión. Del mismo modo que para las dimensiones, habrá también un mayor número de unidades que de relaciones existentes entre ellas. La elección de las **unidades fundamentales** es arbitraria, pero es necesario que sean definidas de forma perfectamente clara y de modo que sean medibles con la máxima precisión posible.

En principio, no es necesario que las unidades fundamentales definidas lo sean de dimensiones fundamentales, ya que como hemos dicho anteriormente, entre las dimensiones fundamentales y derivadas no existe ninguna diferencia de categoría. De cualquier forma, una vez establecidas las unidades fundamentales, las relaciones entre unidades (que serán análogas a las existentes entre magnitudes) permitirán establecer las unidades derivadas. Así, elegidas como unidades fundamentales la unidad de longitud, de tiempo y de masa, la unidad de fuerza será:

Unidad de fuerza = unidad de masa x unidad de longitud/unidad de tiempo$^2$.

## A.3 MASA, PESO Y CANTIDAD DE MATERIA.

Durante bastantes años ha existido una cierta confusión alrededor de estas magnitudes y por ello hemos creído conveniente dedicar esta sección a comentar diversos aspectos en relación con estas cuestiones.

La **masa** puede ser definida como la cantidad de materia, siendo evidente que se trata de una magnitud escalar. Aunque esta definición permite darnos una idea intuitiva de lo que se entiende por masa, es insuficiente en cuanto que carece de precisión cuantitativa. Con el fin de llegar a una definición más exacta que nos permita cuantificar el valor de la masa, hacemos uso de la tercera ley de Newton.

Consideremos dos cuerpos aislados 1 y 2, es decir, lo suficientemente alejados de otros cuerpos como para que no ejerzan ninguna acción apreciable sobre ellos. Suponemos que no existen fenómenos eléctricos ni magnéticos. Si cada cuerpo ejerce una fuerza sobre el otro, estas fuerzas deben ser iguales en magnitud y opuestas en su sentido. Por tanto, de acuerdo con la segunda ley se tiene

$$m_1 \ a_1 = - m_2 \ a_2$$

y utilizando los valores absolutos de las aceleraciones, resulta:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{|a_2|}{|a_1|}$$

Por consiguiente, la relación entre las masas es inversamente proporcional a la relación entre las aceleraciones producidas por fuerzas iguales. Esto es precisamente el principio utilizado en la balanza balística para la medida de las masas. Sin embargo, se puede obtener una mayor precisión utilizando balanzas basadas en el concepto de peso, sobre el que vamos a hacer una breve exposición.

Fue ya conocido por Galileo que todos los cuerpos situados en un mismo lugar experimentan en caída libre la misma aceleración. Esto es estrictamente cierto en el vacío, pero también aproximadamente en la atmósfera, dada la pequeña resistencia del aire.

Si a un cuerpo no se le deja caer al colocarlo sobre un soporte, ejerce una fuerza sobre él y esta fuerza, dirigida verticalmente y hacia el centro de la tierra es lo que se

denomina su **peso**. Como es bien sabido, esta fuerza llamada peso proviene de la atracción gravitatoria entre la tierra y el cuerpo en cuestión. El soporte ejerce una fuerza igual y de sentido contrario sobre el cuerpo (reacción), de manera que éste se encuentra en equilibrio. Pero si se retira el soporte, el cuerpo ya no estará en equilibrio y la fuerza ya no equilibrada originará que el cuerpo se acelere en su desplazamiento hacia la tierra.

Si m es la masa del cuerpo y g la aceleración local de la gravedad, de acuerdo con la segunda ley de Newton la fuerza es

$$P = mg$$

Esta es precisamente la fuerza que actuaba sobre el soporte, es decir, es el peso del cuerpo. Ello nos pone de manifiesto que es posible comparar las masas de dos cuerpos comparando sus pesos, naturalmente siempre que esa comparación se haga de manera que la aceleración de la gravedad permanezca invariable. Este es precisamente el fundamento de la balanza.

En efecto, consideremos una balanza de brazos desiguales, de longitudes $l_1$ y $l_2$. En un extremo de un brazo colocamos un cuerpo cuya masa m queremos determinar y en el otro situamos cuerpos de masa conocida. Supongamos que se alcanza el equilibrio cuando la masa total de estos cuerpos patrón (pesas) es M. Por la igualdad de momentos, se tiene:

$$mg\, l_1 = Mg\, l_2$$

es decir,

$$m = M\frac{l_2}{l_1}$$

Así pues, aunque esta operación se denomina **pesar** un cuerpo, la magnitud que en realidad estamos determinando es evidentemente su masa. La balanza reacciona ante fuerzas o momentos, pero lo que se mide es la masa de un cuerpo, comparándola con las masas conocidas de los cuerpos patrón llamados equivocadamente **pesas**.

En la técnica ha sido muy frecuente utilizar el peso (la fuerza de la gravedad) para determinar cantidades de materia. Esto no es estrictamente correcto, ya que la aceleración de la gravedad es variable de un lugar a otro, de forma que el peso no es una propiedad de la materia. En cualquier lugar una cantidad de materia tiene siempre la misma masa, pero su peso es diferente.

Con el fin de paliar los defectos más importantes de esta errónea interpretación, se definió el **peso normal**

$$P_n = m \cdot g_n$$

es decir, se estableció un valor fijo para la aceleración de la gravedad, con lo cual el peso normal resulta ser proporcional a la masa. El valor adaptado para la aceleración normal fue:

$$g_n = 9{,}80665 \text{ m/s}^2$$

Sin embargo, aún procediendo de esta manera, resulta que el peso normal no es directamente medible, ya que no se puede saber el lugar exacto sobre la superficie de la tierra donde la aceleración de la gravedad es precisamente $g_n$ . Además, aunque esto fuera posible, la medición de pesos entraña siempre errores importantes (del orden del $1^{o}/_{oo}$) y por lo tanto, los valores obtenidos para las masas estarían acompañados de unos errores apreciables. Es desde luego mucho más directo y exacto medir las masas mediante una balanza.

Finalmente, señalaremos que la cantidad de materia contenida en un cierto sistema, en lugar de venir dada por su masa, puede expresarse en función del número de moléculas que constituyen el sistema. Esto tiene interés particularmente en los sistemas que experimentan reacciones químicas, pues en estos casos las sustancias reaccionan según un determinado número de moléculas para formar un también determinado número de otras moléculas. Sin embargo, se acostumbra a tomar como unidad de masa la masa de un cierto número de moléculas.

Siendo la masa molecular relativa de una sustancia la relación entre la masa de la molécula y la doceava parte de la masa de un átomo de $C^{12}$, se define el **mol** como el producto de un gramo por la masa molecular relativa de la sustancia considerada. Así, un mol de $O_2$ son 32g, un mol de HCl son 36,5g, etc. Por consiguiente, para todas las sustancias puras, el mol tiene siempre el mismo número de moléculas, siendo ese número la constante de Avogadro $N_A = 6{,}023 \times 10^{23}$

Siendo m la masa en g y N el número de moles, la relación entre ambas se expresa en función de la masa molar ( el peso molecular) M de la sustancia considerada, de forma que:

$$m = M \cdot N$$

Tanto m como N son magnitudes de la misma dimensión, es decir, son masas y M es por tanto, una magnitud adimensional que se expresará en g/mol.

## A.4 SISTEMAS DE UNIDADES.

Como ya hemos dicho anteriormente, para cada dimensión habrá que definir como mínimo una unidad, aunque pueden ser definidas varias que se diferenciarán entre sí por sus valores numéricos. Hemos hecho también la distinción entre unidades fundamentales y derivadas y hemos puesto de manifiesto cómo las unidades fundamentales no se definen mediante relaciones, sino por definiciones establecidas a priori. Una vez perfectamente definidas las unidades fundamentales, mediante las relaciones correspondientes se establecen las unidades derivadas. De esta manera se construye un sistema de unidades.

En principio no es necesario que en estas relaciones entre unidades el factor numérico sea la unidad. Así, si se toman como fundamentales las unidades de longitud, tiempo y masa, podemos definir la unidad de velocidad de la forma siguiente:

$$\text{Unidad de velocidad} = k_1 \, \frac{\text{unid. de long.}}{\text{unid. de tiempo}}$$

y por unidad de aceleración,

$$\text{Unidad de aceleración} = k_2 \, \frac{\text{unid. de veloc.}}{\text{unid. de tiempo}}$$

y para la fuerza,

$$\text{Unidad de fuerza} = k_3 \; \text{unidad de masa} \times \text{unidad de aceleración}$$

Ahora bien, para que todas estas unidades pertenezcan al mismo sistema de unidades es necesario que esos factores numéricos ($k_1$, $k_2$, $k_3$...) sean números exactos. Si a partir de las unidades fundamentales que hayamos escogido definimos unas unidades derivadas cuyos factores numéricos sean la unidad, el sistema de unidades así obtenido se dice que es un **sistema coherente**.

Un sistema coherente presenta unas ventajas para el cálculo muy importantes, ya que la relación entre magnitudes coincide con la correspondiente relación entre valores numéricos. Consideremos las magnitudes A, B, y C tales que A = B·C. Para hallar el valor numérico {A} de A basta multiplicar los valores numéricos {B} y {C} de las otras dos magnitudes. En efecto, puesto que,

$$\{A\}\; U_A = \{B\}\, U_B \;\times\; \{C\}\, U_C$$

y ya que,

$$U_A = U_B \;\times\; U_C$$

se tiene,

$$\{A\} = \{B\} \times \{C\}$$

La desventaja de un sistema de unidades coherente estriba en que algunas de sus unidades derivadas son demasiado grandes o demasiado pequeñas desde el punto de vista práctico. Se utilizan entonces múltiplos o submúltiplos de 10 de las unidades primitivas, es decir, factores como $10^4$, $10^{-7}$, etc. Generalmente, estos factores resultan superfluos, ya que la potencia de diez que representan se indica mediante prefijos añadidos al nombre de la unidad. Así, $10^9$ se llama giga y por ejemplo $l0^9$ m es igual a 1 Gm ó $10^{-9}$ es nano y $10^{-9}$ m será igual a 1 nm.

Por otra parte, es también muy frecuente dar nombres particulares a las unidades derivadas más utilizadas. Así una unidad de fuerza es el newton, N, siendo 1N la fuerza que aplicada a 1Kg le comunica una aceleración de 1 $m/s^2$. Igualmente, el julio, J, es una unidad de trabajo, siendo 1J el trabajo que realiza la fuerza de 1N cuando su punto de aplicación se desplaza 1 m.

Ya hemos dicho anteriormente que en Termodinámica el número de dimensiones fundamentales es cuatro, de manera que habrá que definir cuatro unidades fundamentales para establecer un sistema de unidades. Vamos a continuación a referirnos a los tres sistemas de unidades más importantes.

En el llamado **Sistema Internacional** (S.I.), se eligieron como dimensiones fundamentales: la longitud (L), la masa (M), el tiempo (Z) y la temperatura (T), siendo las correspondientes unidades fundamentales, el metro (m), el kilogramo (kg), el segundo (s) y el grado Kelvin (K). Estas unidades fundamentales fueron elegidas y definidas de un modo completamente arbitrario.

El **metro** fue originariamente definido como $l0^{-7}$ veces la distancia del polo norte al ecuador, a lo largo del meridiano que pasa por París. De acuerdo con esta definición, se construyeron metros estándar sobre barras metálicas. Posteriormente se comprobó que esta distancia medida del polo al ecuador tenía cierta inexactitud y por ello, el Comité Internacional de Pesas y Medidas decidió redefinir el metro como la distancia entre dos marcas de una barra de platino e iridio y en unas condiciones especificas.

Sin embargo, el deseo de disponer de una unidad de longitud natural en lugar de hecha por el hombre, condujo en el año 1960 a redefinir el metro en función de la longitud de onda correspondiente a una línea particular del espectro de radiación emitido en el vacío por el $Kr^{86}$.

Como unidad de masa se eligió la masa de agua contenida en un cubo de 1 dm de lado, a la presión atmosférica y a la temperatura a la cual el agua presenta la máxima densidad (~4°C). Por razones de tipo práctico se decidió disponer de un bloque de metal y se construyó una barra de platino e iridio cuya masa coincidiese exactamente con la del agua contenida en el cubo. Esta barra patrón se conserva en el Laboratorio Nacional de Física de París y existen reproducciones idénticas en todos los países.

Como unidad de tiempo es universalmente adoptado el segundo solar medio, que se define como 1/86.400 del día solar medio. Sin embargo, y a pesar de que las observaciones astronómicas pueden hacerse con una gran precisión, hoy se define el **segundo** en base a la vibración de resonancia de los átomos de $C_s^{133}$, de forma que desde 1967 el segundo se define en función de este "reloj" atómico.

La escala absoluta de temperatura usada por científicos e ingenieros en el S.I. es la escala Kelvin. Para definir esta escala se atribuye una temperatura de 273,16 K al agua en el punto triple, es decir, en el estado donde coexisten las tres fases sólido, líquido y vapor. En la lección III hablamos detenidamente de termómetros y escalas de temperatura.

Las unidades derivadas del S.I. se obtienen, sin excepción, de relaciones en las que los factores numéricos valen la unidad, ya que se trata de un sistema de unidades coherente. A modo de ejemplo, mostramos las siguientes unidades derivadas:

- de velocidad: 1 m/s
- de aceleración: 1 $m/s^2$
- de fuerza: 1 $kg.m/s^2$ = 1 N
- de trabajo: 1 N.m = 1 J
- de presión: $N/m^2$ ; 1 bar = $10^5$ $N/m^2$
- de densidad: 1 $kg/m^3$

En el Electromagnetismo existen igualmente cuatro dimensiones fundamentales, habiéndose adoptado como unidades fundamentales el m, kg, s y el amperio (A). A partir de éstas, pueden ser definidas todas las demás unidades eléctricas y magnéticas, como el culombio, faraday, weber, etc. Además, la unidad de luminosidad en el S.I. es la candela.

Anteriormente al S.I., los físicos utilizaron el **sistema C.G.S.** cuyas dimensiones fundamentales son las mismas que en el S.I. y las unidades fundamentales son el cm, g, s y K. La unidad de fuerza es la dyna, de trabajo el ergio, de potencia el ergio por segundo, etc. En cuanto a las unidades eléctricas y magnéticas, existen dos sistemas: uno es el C.G.S. electrostático y el otro el C.G.S. electromagnético.

Un tercer sistema de unidades que consideramos es el denominado **Sistema Técnico**. Este sistema se distingue de los dos anteriores en que en él se define una unidad fundamental para la dimensión fuerza en lugar de para la dimensión masa. Debido a ello surgen una serie de dificultades de tipo práctico, por lo que es mucho más recomendable el empleo del S.I.

Como hemos dicho anteriormente, una unidad fundamental debe ser fácilmente reproducible y determinable. Pero la medida de una fuerza es siempre algo bastante inexacto y por supuesto, mucho más inexacto que la medida de una masa. Para determinar esta unidad de fuerza podrían utilizarse en principio fuerzas centrífugas, elásticas, magnéticas, etc.

Se adoptó finalmente la fuerza de la gravedad y se eligió como unidad la fuerza ejercida por la atracción de la gravedad normal sobre el kilogramo masa patrón, es decir, la unidad de fuerza es el peso normal del kilogramo patrón. El problema radica en que no podemos saber en qué lugar de la tierra el peso normal del kg patrón coincide con la fuerza de la gravedad que actúa sobre él. Así pues, la unidad de fuerza es

$$1 \text{ kp} = 1 \text{ kg} \bullet g_n = 9{,}80665 \text{ Kg m} / \text{s}^2 = 9{,}80665 \text{ N}$$

La unidad de masa es la denominada unidad técnica de masa, siendo:

$$1 \text{ u.t.m.} = 1 \text{ kp} \quad 1\frac{s^2}{m} = 9{,}80665 \text{ kg.}$$

El factor de conversión entre kg y u.t.m. no es pues entero y por ello resulta complicado el hacer las conversiones de unidades de un sistema a otro. Otras unidades derivadas en este sistema son:

- de trabajo: 1 kpm = 9,8 J
- de potencia: 1 kp m/s = 9,8 W
- de presión: 1 kp/$m^2$
- etc...

Para finalizar, vamos a hacer un comentario sobre la relación entre las unidades de fuerza y masa en el **Sistema Inglés**, comparándolo con los sistemas anteriormente considerados.

De la ley de Newton se tiene que F $\alpha$ m.a, de modo que,

$$F = \frac{m\,a}{g_c}$$

donde $g_c$ es el factor de conversión, cuyas magnitudes y unidades dependen de las de m, F y a.

En el S.I. y C.G.S. hemos visto que la unidad de fuerza es una unidad derivada, definiéndose

$$1N = \frac{1kg \times m / s^2}{g_c} \qquad\qquad 1dy = \frac{1g \times cm / s^2}{g_c}$$

y por consiguiente,

$$g_c = \frac{1\,kg \times m}{N\ \ s^2} = \frac{1g \bullet cm}{dy\ \ s^2}$$

En el Sistema Técnico, la unidad de masa es derivada, siendo,

$$1 \ \text{u.t.m.} = \frac{1kp \times s^2 \ / \ m}{g_c}$$

es decir,

$$g_c = 1 \ \frac{u.t.m \times m}{kp \quad s^2}$$

En los tres sistemas $g_c$ =1, de forma que su omisión no ocasiona ninguna dificultad y esto es precisamente lo que hemos hecho, ya que es la práctica habitual.

Por el contrario, en el Sistema Inglés, puesto que la aceleración normal de la gravedad es 32,174 ft/s$^2$, se define,

$$1 \ \ lbf = \frac{1 \ \ lb_m \times 32{,}174 \ ft / s^2}{g_c}$$

de modo que,

$$g_c = 32{,}174 \ \ \frac{lb_m \times \ \ ft}{lb_f \quad s^2}$$

que ya no es la unidad. Así, el peso normal de 1 lbm es,

$$P \quad = \quad \frac{mg}{g_c} \quad = \quad \frac{1\,lb_m \quad \times \quad 32{,}174 \ ft / s^2}{32{,}174 \ \ \frac{lb_m \quad ft}{lb_f \quad s^2}} \quad = \quad 1\,lb_f$$

mientras que en el S.I. el peso normal de 1 kg es

$$P \quad = \quad \frac{mg}{g_c} \quad = \quad \frac{1\,kg \quad 9{,}8 \ m / s^2}{1 \, \frac{kg \ \ m}{N \ \ s^2}} \quad = \quad 9{,}8 \ N$$

## A.5 FACTORES DE CONVERSIÓN.

A menudo, es conveniente cambiar datos o resultados expresados en ciertas unidades a otras, naturalmente de la misma dimensión. Esto se consigue de una manera sencilla utilizando los **factores de conversión**, que expresan la relación entre los tamaños de las diferentes unidades de una misma dimensión.

Así cuando escribimos que 1 kg = $10^3$ g no queremos decir que 1 kg equivalga a $10^3$ g, sino que 1 kg es $10^3$ g. Esa identidad la podemos escribir en la forma siguiente:

$$1 \equiv \frac{1 \ \ kg}{10^3 \ \ g}$$

y a esa relación, que es igual a la unidad, es a lo que denominamos factor de conversión. Puesto que la unidad puede ser introducida como un factor en cualquier expresión sin alterar el valor de la misma, es claro que en el álgebra de la Física el cambio de unidades no puede alterar para nada a las ecuaciones.

Escribamos a continuación varios ejemplos de factores de conversión

$$1 \equiv \frac{1 \text{ m}}{10^3 \text{ mm}} = \frac{1 \text{ mm}}{10^{-3} \text{ m}} = \frac{1 \text{ cm}}{10^{-5} \text{ km}}$$

$$1 \equiv \frac{9{,}8 \text{ kg}}{1 \text{ u.t.m.}} = \frac{1 \text{ u.t.m.}}{9{,}8 \text{ kg}}$$

$$1 \equiv \frac{1 \text{ bar}}{10^5 \text{ N/m}^2} = \frac{1 \text{ atm}}{1{,}013 \text{ bar}} = \frac{760 \text{ torr}}{1 \text{ atm}}$$

$$1 \equiv \frac{1 \text{ kcal}_{15}}{4{,}1855 \text{ kJ}} = \frac{4{,}18684 \text{ kJ}}{1 \text{ Kcal}_{IT}}$$

Vamos a ver un par de ejemplos donde la aplicación sistemática de los apropiados factores de conversión nos permite efectuar el cambio de unidades sin cometer errores, que suelen ser tan frecuentes en estas conversiones.

1- Expresar 75 kp.m/s en N.cm/h

$$75 \frac{\text{kp m}}{\text{s}} = 75 \frac{\text{kp m}}{\text{s}} \frac{9{,}8 \text{ N}}{1 \text{ kp}} \frac{10^2 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 26{,}46 \times 10^7 \frac{\text{N cm}}{\text{h}}$$

2- Expresar $0{,}082 \frac{\text{atm l}}{\text{k mol}}$ en $\frac{\text{J}}{\text{k mol}}$

$$0{,}082 \frac{\text{atm 1}}{\text{k mol}} = 0{,}082 \frac{\text{atm l}}{\text{k mol}} \frac{1{,}013 \text{ bar}}{1 \text{ atm}} \frac{10^5 \text{N/m}^2}{1 \text{ bar}} \frac{1 \text{m}^3}{10^3 \text{l}} = 83066 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

## A.6 INTRODUCCIÓN AL ANÁLISIS DIMENSIONAL.

Una vez que han sido escogidas las dimensiones fundamentales, las demás dimensiones se expresan en función de ellas. Así, supongamos que sean la masa (M), longitud (L), tiempo (Z) y temperatura (T), las dimensiones fundamentales elegidas. Decimos que cualquier otra dimensión se expresará en función de ellas. Así:

- Velocidad: $[ L Z^{-1} ]$
- Aceleración: $[ L Z^{-2} ]$
- Potencia: $[ M L^{2} Z^{-3} ]$
- Fuerza: $[ M L Z^{-2} ]$
- Presión: $[ M L^{-1} Z^{-2} ]$

Estas expresiones se conocen usualmente con el nombre de fórmulas dimensionales o **ecuaciones de dimensiones**.

Hemos dicho anteriormente que para poder sumar, restar o igualar dos cantidades referentes a magnitudes físicas, esas magnitudes han de tener necesariamente la misma dimensión, ya que solamente entonces esas operaciones tienen sentido físico. Evidentemente las magnitudes de igual dimensión tienen la misma ecuación de dimensiones, y por ello decimos que las ecuaciones entre magnitudes han de ser **dimensionalmente homogéneas**.

Es necesario, sin embargo, una advertencia. Puede ocurrir que dos magnitudes tengan la misma dimensión, su ecuación de dimensiones sea idéntica, y sin embargo se trate de dos magnitudes de naturaleza diferente. Tal es el caso, por ejemplo, del trabajo y el momento de una fuerza, ambos con la misma ecuación de dimensiones $[ M L^{2} Z^{-2} ]$.

Es importante también notar que las ecuaciones físicas, además de variables, pueden contener constantes. En las ecuaciones de definición, tales constantes son simplemente un número, que en muchas ocasiones se elegirá la unidad. En otras ecuaciones, sin embargo, esas constantes que tienen que ser incluidas en la ecuación, se determinan experimentalmente y en ese caso tienen en general dimensión. Tal es el caso de la constante G de la ley de la gravitación universal de Newton,

$$F = G \frac{m\ m'}{r^2}$$

donde G tiene las dimensiones $[ L^{3} M^{-1} Z^{-2} ]$.

El principio de la homogeneidad dimensional es una condición necesaria pero no suficiente para que el álgebra física tenga significado. Así, una relación puede ser dimensionalmente homogénea y sin embargo no ser válida, pero lo que si tiene que ocurrir para que una relación tenga significado físico es que sea dimensionalmente homogénea.

Además de lo dicho hasta este momento, la necesidad de la homogeneidad dimensional impone ciertas restricciones en las magnitudes que intervienen en un

problema físico y de esta forma se constituye en una valiosa ayuda para formar relaciones que conecten dichas magnitudes. Esto es así porque una relación puede ser dimensionalmente homogénea solamente si las magnitudes que intervienen en ella lo hacen según ciertas relaciones. La búsqueda de la relación correcta entre las magnitudes constituye lo que se denomina el **análisis dimensional**.

El método del análisis dimensional es de gran aplicación y es especialmente útil en el estudio de los fenómenos que son excesivamente complejos como para que sea posible un tratamiento teórico completo. Esta complejidad puede ser debida, bien a que intervienen un gran número de variables en el fenómeno, bien a que las expresiones que relacionan esas variables son muy complicadas. Por supuesto que el análisis dimensional nunca proporciona una solución completa del problema, pero permite grandes simplificaciones en el estudio de problemas complicados.

De la forma más general, el proceso del análisis dimensional se puede formular de la siguiente manera: queremos conocer de qué manera una cierta magnitud $Q_1$ (por ejemplo, una velocidad, fuerza, etc) depende de otras magnitudes que también afectan al fenómeno que estamos estudiando, es decir, cuál es la función F tal que,

$$Q_1 = F\ (Q_1, Q_2, \dots Q_n)$$

o lo que es lo mismo, puesto que siempre podemos reordenar la relación anterior, cuál es la función:

$$F\ (Q_1, Q_2, \dots Q_n) = 0 \qquad \text{(A.1)}$$

El **teorema de Buckingham** (también llamado de $\pi$, porque a los números adimensionales se les representa con ese símbolo) establece que si n es el número de magnitudes que intervienen en el fenómeno a estudiar y m es el número de dimensiones fundamentales que intervienen en las n magnitudes, la relación entre esas n magnitudes puede expresarse de modo equivalente como una relación entre (n-k) grupos adimensionales de esas magnitudes, donde k es menor o igual al número de dimensiones fundamentales m. Así pues, la relación anterior (A.1) puede igualmente expresarse según,

$$\psi\ (\pi_1, \pi_2, \dots \pi_{n-k}) = 0 \quad k \leq m \qquad \text{(A.2)}$$

Cada número adimensional tiene la forma general

$$\pi_i = Q_1^a\ Q_2^b \dots\dots Q_n^z$$

donde los exponentes a, b,... son tales que $\pi$ es adimensional, pudiendo ser nulos algunos de ellos.

La determinación del valor de k es algo complicado y corresponde en realidad al rango de la matriz de dimensiones. No obstante, en la mayoría de los casos k=m. El conjunto de los números adimensionales $\{\pi_i\}$ ha de ser **completo**, de forma que ninguno ellos

pueda formarse por multiplicación o división de los otros y además, no debe de existir ningún grupo adimensional, que siendo una combinación sencilla, quede sin formar parte del conjunto.

Una comparación de las dos ecuaciones anteriores (A.1) y (A.2) pone de manifiesto la ventaja, que desde el punto de vista del experimentador, presenta la aplicación del análisis dimensional. En efecto el número de variables que intervienen en el problema y que necesitan ser consideradas por separado se reduce de n a (n-m), ya que consideramos que k=m.

Un procedimiento, quizá el más utilizado aunque no el único, para formar esos (n-m) grupos adimensionales es el siguiente. De las n variables originales se eligen m de ellas para formar un **conjunto de base**. Esta elección no es totalmente arbitraria, pues es condición necesaria que las variables elegidas contengan las m magnitudes fundamentales. Por ejemplo, en un problema de Mecánica donde las dimensiones fundamentales son tres (M, L, Z), de las tres variables elegidas al menos una debe contener L, otra M y la otra Z.

Una vez elegidas estas variables de partida, cada una de las otras n-m magnitudes se agregan a ellas, de forma que se construyan así los grupos adimensionales. Naturalmente, las variables elegidas como conjunto de partida no pueden formar un conjunto adimensional, ya que entonces no podrían formarse números adimensionales al agregarse las otras variables.

Supongamos un problema de Termodinámica en el que intervienen siete magnitudes distintas $Q_1$, $Q_2$, $Q_3$, ...$Q_7$, de forma que,

$$\varnothing' \left(Q_1, Q_2, \ldots Q_7\right) = 0 \qquad \text{(A.3)}$$

Puesto que n=7 y hay m=4 dimensiones fundamentales (M,L,T,Z), según el teorema de Buckingham se podrán definir tres números adimensionales, de manera que la relación anterior es equivalente a:

$$\psi \left(\pi_1, \pi_2, \pi_3\right) = 0$$

Para formar estos números adimensionales elegimos m=4 magnitudes que formen el conjunto de base (por ejemplo $Q_1$, $Q_3$, $Q_4$ y $Q_5$), de forma que las cuatro dimensiones M,L,Z,T estén incluidas en ellas, por ejemplo,

$$Q_1^a \; Q_3^b \; Q_4^c \; Q_5^d$$

donde los coeficientes son tales que este conjunto no sea adimensional. A continuación, formamos los números adimensionales, por ejemplo en la forma siguiente:

$$\pi_1 = Q_1^a \quad Q_3^b \quad Q_4^c \quad Q_5^d \quad Q_2$$

$$\pi_2 = Q_1^a \quad Q_3^b \quad Q_4^c \quad Q_5^d \quad Q_6$$

$$\pi_3 = Q_1^a \quad Q_3^b \quad Q_4^c \quad Q_5^d \quad Q_7$$

y ahora habrá que definir los coeficientes a,b,c,d de manera que efectivamente sean números adimensionales.

# *BIBLIOGRAFÍA*

1. Massey B.S, Unit, Dimensional Analysis and Physical Similarity, Van Nostrand, 1.980.

2. Shames I., Mechanics of fluids, Mc Graw-Hill, 1.962.

3. Bird R.B., W.E. Stewart y E.N. Lightfoot, Transport Phenomena, J. Wiley, 1.960.

4. Chapman A.J., Transmisión de calor, Interciencia, 1.965.

# ANEXO B DISTINTAS MANERAS DE EXPRESAR LA COMPOSICIÓN DE UNA MEZCLA

A lo largo del curso nos referiremos a las sustancias puras fundamentalmente, de forma que cuando lleguemos a la Termodinámica Química estudiaremos entonces los sistemas multicomponentes en los que en general hay cambio de composición, bien por intercambio de masa con el exterior, bien como consecuencia de reacciones químicas. No obstante, desde las primeras lecciones utilizamos un tipo muy particular de mezcla, como es la mezcla de gases ideales, cuya importancia teórica e interés práctico se pone de manifiesto.

Es por ello que se ha creído conveniente hacer una breve exposición de las distintas maneras en que puede expresarse la composición de una mezcla, es decir, las cantidades relativas con que intervienen cada uno de los componentes de la misma.

Supongamos una mezcla formada por las especies químicas 1, 2, ...c, de masas moleculares $M_1$, $M_2$, ...$M_C$ respectivamente y sean $v_1$, $v_2$, ...$v_C$ los volúmenes molares de esos componentes en el estado puro, a la presión P y a temperatura T de la mezcla. Sea m la masa total y $m_1$, $m_2$, ...$m_N$ las masas de cada especie química, siendo obviamente,

$$m = \sum_{i=1}^{c} m_i$$

Podemos expresar la composición de las siguientes maneras:

## B.1 FRACCIONES MÁSICAS (O TANTO POR CIENTO EN MASA).

La fracción másica del componente genérico i es, por definición:

$$\omega_i = \frac{m_i}{m} \qquad i = 1, \ldots\ldots, c \qquad \text{(B.1)}$$

siendo evidentemente, $\sum_{i=1}^{c} \omega_i = 1$ .

En la práctica, muchas veces estas fracciones másicas se multiplican por 100, es decir, se da la composición en % en masa. Esta forma de expresar la composición se utiliza generalmente para mezclas sólidas y líquidas, y menos frecuentemente para gases.

## B.2 FRACCIONES MOLARES (O TANTO POR CIENTO MOLAR).

El número de moles del componente i es $N_i = \frac{m_i}{M}$ , siendo el número total de moles $N = \sum_{i=1}^{c} N_i = \sum_{i=1}^{c} \frac{m_i}{M_i}$ . Pues bien, se define la fracción molar de i según:

$$x_i = \frac{N_i}{N} \tag{B.2}$$

verificándose que $\sum_{i=1}^{c} x_i = 1$ . Si se multiplican las fracciones molares por cien, la composición se expresará en tanto por ciento molar.

Tanto las fracciones másicas como molares son magnitudes adimensionales. Su ventaja respecto a otras formas de expresar la composición estriba en que, aunque varíe la presión y temperatura del sistema, sus valores no se alteran. De manera similar se pueden también utilizar las **fracciones atómicas**, siendo entonces la base el átomo-gramo.

Para una mezcla de composición fija, puede ser conveniente considerarla como si de una sustancia pura se tratara y definir lo que llamaremos su **masa molecular aparente**. Puesto que,

$$m = \sum_{i=1}^{c} m_i = \sum_{i=1}^{c} N_i M_i$$

definiremos la masa molecular aparente de la mezcla, $M_m$, de forma que:

$$M_m = \frac{m}{N}$$

En función de las fracciones molares, resulta:

$$M_m = \frac{m}{N} = \frac{\sum_{i=1}^{c} N_i M_i}{N} = \sum_{i=1}^{c} x_i M_i \tag{B.3}$$

y en función de las fracciones másicas,

$$M_M = \frac{m}{N} = \frac{m}{\sum_i m_i / M_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{c} \omega_i / M_i} \qquad \text{(B.4)}$$

Entre las fracciones másicas y molares existen unas relaciones que nos permiten expresar unas en función de otras. En efecto, refiriéndonos a la sustancia genérica i, se tiene,

$$\omega_i = x_i \frac{M_i}{M_m} \qquad \text{(B.5)}$$

## B.3 PRESIONES PARCIALES.

Siendo P la presión a que se encuentra la mezcla, se define la presión parcial del componente i, $P_i$, de la manera siguiente,

$$P_i = x_i \; P \qquad \text{(B.6)}$$

siendo por tanto, $\sum_{i=1}^{c} P_i = P$ . El concepto de presión parcial se utiliza para expresar la composición preferentemente en mezclas de gases, aunque puede igualmente utilizarse para mezclas sólidas y líquidas.

## B.4 FRACCIÓN EN VOLUMEN (O TANTO POR CIENTO EN VOLUMEN).

Si V es el volumen de la mezcla, la fracción en volumen para el componente i es:

$$r_i = \frac{N_i \; v_i}{V} \qquad \text{(B.7)}$$

El volumen de la mezcla no es igual a la suma de los volúmenes ocupados por cada uno de los componentes a esa misma presión y temperatura, es decir, $V \neq \sum_{i=1}^{c} N_i \; v_i$ . Por lo tanto, en general, $\sum_{i=1}^{c} r_i \neq 1$ .

Cuando lleguemos al estudio de la Termodinámica de los Sistemas Multicomponentes definiremos las denominadas variables parciales. Si designamos por $\bar{v}_i$ el volumen parcial de i, veremos entonces que $V = \sum_i N_i \; \bar{v}_i$ .

Por otra parte, los volúmenes molares $v_i$ (i=1, ...c) y el volumen V son funciones distintas de la presión y temperatura. Esto significa que para una misma mezcla, los valores de $r_i$ son diferentes si se modifica P y/o T. En consecuencia, si se quiere expresar la composición por medio de las fracciones en volumen, habrá que indicar los valores de P y T.

Las fracciones en volumen se utilizan para mezclas de gases a bajas presiones, en algunas ocasiones para líquidos y rara vez en sólidos. Puesto que a bajas presiones el comportamiento de los gases se aproxima al de los gases ideales y para éstos se verifica que $v_i = v_j = ...= \overline{v}_i$ , se tiene entonces que:

$$r_i = \frac{N_i \ V_i}{\sum_i N_i \ v_i} = x_i$$

es decir, la relación en volumen coincide con la fracción molar, de forma que en ese caso

$$\sum_{i=1}^{c} r_i = 1$$

En lo que respecta a las disoluciones líquidas, puesto que para éstas las variaciones del volumen con la presión son muy pequeñas, al expresar su composición mediante las fracciones en volumen basta con indicar solamente la temperatura.

## B.5 CONCENTRACIÓN MÁSICA (MOLAR).

La concentración másica consiste en expresar la masa de cada componente i por unidad de volumen, es decir $\rho_i = m_i / V$ , Si en lugar de la masa utilizamos el número de moles de cada componente por unidad de volumen se tiene:

$$c_1 = \frac{N_i}{V} = \frac{\rho_i}{M_i} \qquad \text{(B.8)}$$

Si la unidad de volumen es el litro, la concentración se llama **molaridad**. Tiene el inconveniente de que los valores de $c_i$ varían con la presión y temperatura, ya que V varía.

Se utiliza preferentemente para mezclas líquidas, aunque en Química Analítica se emplea más frecuentemente la **normalidad**, número de equivalentes-gramo por litro de disolución.

## B.6 EN FUNCIÓN DE UN COMPONENTE DE REFERENCIA.

Una especie química de la mezcla se elige arbitrariamente como sustancia de referencia, de forma que la composición se expresa indicando la masa o número de moles de cada sustancia presente por unidad de masa (o por mol) de la sustancia de referencia elegida. Así, si llamamos 1 a la sustancia de referencia,

$$n_i = \frac{N_i}{N_1} \left(i = 1, \dots c\right) \tag{B.9}$$

o bien,

$$f_i = \frac{m_i}{m_1} \left(i = 1, \dots c\right) \tag{B.10}$$

Así, en el caso particular del aire húmedo, una forma de expresar su composición es mediante la humedad absoluta, que expresa la masa de vapor de agua presente en el aire por unidad de masa del aire seco. En este caso, el aire seco es la sustancia (mezcla de masa molecular aparente $M_a$=28,9) de referencia.

En el estudio de disoluciones, se elige el disolvente como sustancia de referencia, expresándose el número de moles de los solutos por 1000 g. de disolvente. Esta relación se llama **molalidad**.

$$m_i = \frac{N_i}{N_1\ M_1}\quad 1000$$

En todo caso, el número que expresa la composición es adimensional y desde luego, independiente de la presión y temperatura de la mezcla.

# ANEXO C ALGUNOS ASPECTOS MATEMÁTICOS

## C.1 DERIVADAS DIRECCIONALES Y VECTOR GRADIENTE.

La velocidad de variación de la variable dependiente Z a lo largo de un determinado proceso cuasiestático, esto es, a lo largo de un camino termodinámico, se obtiene a partir de las denominadas **derivadas direccionales**. Así, considerando el sistema de variables independientes $Y_1$, $Y_2$, $Y_3$ y siendo C el camino termodinámico considerado, que lo definimos en forma paramétrica según,

$$Y_1(s),\ Y_2(s),\ Y_3(s)$$

donde s se mide a lo largo del arco de curva, la derivada direccional de Z a lo largo de ese camino es:

$$\frac{dZ}{ds} = \left(\frac{\partial Z}{\partial Y_1}\right)_{Y_2,Y_3} \frac{dY_1}{ds} + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y_2}\right)_{Y_1,Y_3} \frac{dY_2}{ds} + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y_3}\right)_{Y_1,Y_2} \frac{dY_3}{ds} \quad \text{(C.1)}$$

Evidentemente, esta expresión se puede generalizar para N variables independientes, pudiéndose además elegir el tiempo t como parámetro.

Las derivadas $dY_1/ds$, $dY_2/ds$, $dY_3/ds$, representan los cosenos directores del vector ds, cuyas componentes son $dY_1$, $dY_2$, $dY_3$, ver figura C.1. Por consiguiente, la derivada direccional depende de la dirección de la curva en el punto en cuestión. Si esa dirección coincide con la de uno de los ejes, en ese caso la derivada direccional se hace igual a la correspondiente derivada parcial.

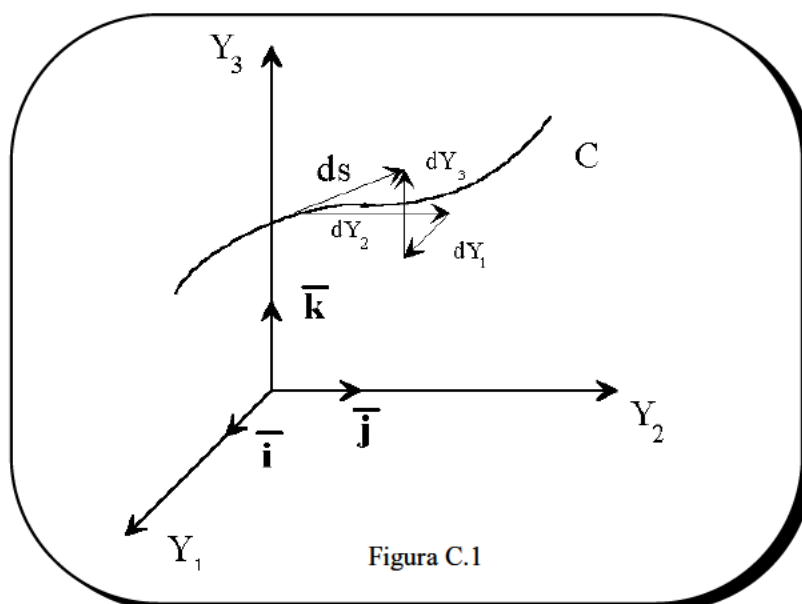


Figura C.1

Como sabemos, la derivada direccional en el campo escalar definido y en un determinado punto es máxima cuando la curva C es normal en ese punto a la superficie de nivel. Esto puede demostrarse fácilmente haciendo que la expresión (C-1) se haga máxima respecto a los cosenos directores. Se define de esta manera un campo vectorial, **el gradiente**, cuyas componentes son las derivadas parciales del campo escalar en cada punto, es decir,

$$\mathrm{grad}\ Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial Y_1}\right)_{Y_2,Y_3} \bar{i} + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y_2}\right)_{Y_1,Y_3} \bar{j} + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y_3}\right)_{Y_1,Y_2} \bar{k} \qquad \text{(C.2)}$$

donde $\bar{i},\bar{j},\bar{k}$ son los vectores unitarios, según los ejes $Y_1$, $Y_2$, $Y_3$ respectivamente.

## C.2 FORMAS DE PFAFF Y SUPERFICIES POTENCIALES.

Por otra parte, la diferencial total de Z es,

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial Y_1}\right)_{Y_2,Y_3} dY_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y_2}\right)_{Y_1,Y_3} dY_2 + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y_3}\right)_{Y_1,Y_2} dY_3 \qquad \text{(C.3)}$$

Las derivadas parciales que aparecen en esta expresión no son independientes unas de otras, siendo interesante establecer de forma explícita las relaciones que las ligan. En efecto, el análisis matemático nos dice que las derivadas parciales de segundo orden son independientes del orden de diferenciación, de forma que si llamamos,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial Y_1}\right)_{Y_2,Y_3} = P\left(Y_1, Y_2, Y_3\right)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial Y_2}\right)_{Y_1,Y_3} = Q\left(Y_1, Y_2, Y_3\right)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial Y_3}\right)_{Y_1,Y_2} = R\left(Y_1, Y_2, Y_3\right)$$

se verifican las relaciones,

$$\left\{\frac{\partial P\left(Y_1, Y_2, Y_3\right)}{\partial Y_2}\right\}_{Y_1, Y_3} = \left\{\frac{\partial Q\left(Y_1, Y_2, Y_3\right)}{\partial Y_1}\right\}_{Y_2, Y_3}$$

$$\left\{\frac{\partial P(Y_1, Y_2, Y_3)}{\partial Y_3}\right\}_{Y_1, Y_2} = \left\{\frac{\partial R\,(Y_1, Y_2, Y_3)}{\partial Y_1}\right\}_{Y_2, Y_3} \qquad (C.4)$$

$$\left\{\frac{\partial Q\,(Y_1, Y_2, Y_3)}{\partial Y_3}\right\}_{Y_1, Y_2} = \left\{\frac{\partial R\,(Y_1, Y_2, Y_3)}{\partial Y_2}\right\}_{Y_1, Y_3}$$

siendo,

$$d\,Z = P\,(Y_1, Y_2, Y_3)\,dY_1 + Q\,(Y_1, Y_2, Y_3)\,dY_2 + R\,(Y_1, Y_2, Y_3)\,dY_3 \qquad (C.5)$$

Una expresión del tipo (C.5) se denomina **forma diferencial lineal** o **forma de Pfaff**. Para una forma de Pfaff cualquiera, en general no se satisfacen las condiciones del tipo (C.4). Ahora bien, si la forma de Pfaff se deriva de un campo escalar, en ese caso, esas relaciones se satisfacen. Así pues, las formas de Pfaff que se derivan a partir de una ecuación de estado constituyen un tipo particular, ya que son diferenciales perfectas, mientras que en general cuando las funciones P, Q, R son arbitrarias, no lo serán.

Las ecuaciones C.4 constituyen las condiciones necesarias para la existencia de una relación funcional Z ($Y_1$, $Y_2$, $Y_3$,), esto es, para la existencia de una ecuación de estado. Por tanto, si existe esa ecuación de estado se satisfacen las ecuaciones (C.4), conocidas como las **condiciones de integrabilidad.** Así mismo, se puede demostrar que estas ecuaciones constituyen la condición suficiente para la existencia de la relación funcional Z = Z ($Y_1$, $Y_2$, $Y_3$,); es decir, si existen las funciones P, Q, R que satisfacen las condiciones de integrabilidad, se puede afirmar que son las derivadas parciales de alguna función Z ($Y_1$, $Y_2$, $Y_3$,).

Una cierta función Z presenta una única diferencial perfecta, pero una cierta diferencial perfecta corresponde a una infinidad de funciones que se diferencian entre si por el valor de una constante, que desaparece en la diferenciación. Así, la suma Z’ = Z + $Z_0$, donde $Z_0$ es una constante arbitraria, presenta la misma diferencial perfecta que Z. Así mismo, las superficies de nivel para Z ó Z’ son las mismas, distinguiéndose únicamente en los números asociados a ellas, que difieren en la constante $Z_0$. Se dice entonces que tales familias de superficies constituyen un potencial, esto es, un conjunto de **superficies potenciales**.

Supongamos que para un sistema termodinámico se definen las funciones P, Q, R que satisfacen las relaciones (C.4). Podemos ahora preguntarnos si la familia de funciones Z’=Z+$Z_0$, cuya existencia ya está demostrada, constituye una nueva variable termodinámica.

Para contestar a esta pregunta debemos de tener presente que cuando las variables termodinámicas independientes están fijadas, está definido el estado del sistema. Ocurre que la propiedad Z está fijada, salvo por una constante $Z_0$ que es arbitraria. Como hemos dicho anteriormente, las magnitudes físicas que poseen esta propiedad se denominan potenciales. Un potencial se puede convertir en una variable simplemente asignando un valor a la constante $Z_{0.}$. Lo más apropiado es asignar al potencial un valor $Z_0$ en un estado de referencia, en el que las variables independientes toman unos valores $Y_{10}$, $Y_{20}$, $Y_{30}$.

Se ha definido un potencial que es la energía. Hemos dicho que la distinción entre variable y potencial (o pseudovariable) no tiene ningún interés en sistemas cerrados. Esto es así porque estamos interesados en la diferencia del potencial entre dos estados dados, de forma que siendo 1 y 2 estados cualesquiera, se tiene,

$$Z_2 - Z_1 = Z'_2 - Z'_1$$

siendo ese valor independiente del proceso considerado.

## C.3 CAMBIO DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES. JACOBIANOS.

Vamos a estudiar el problema que se presenta cuando se considera un cambio en las variables independientes. Con el fin de simplificar la notación, nos vamos a referir a un sistema con dos variables independientes, que es además el tipo de sistemas que consideramos a lo largo de este curso.

Sea la ecuación de estado Z = Z ($Y_1$, $Y_2$), en la que queremos expresar la variable dependiente Z en función de las nuevas variables $X_1$, $X_2$. Puesto que $X_1$, $X_2$ son variables termodinámicas, existirán las ecuaciones de estado.

$$X_1 = X_1\left(Y_1, Y_2\right) \qquad ; \qquad X_2 = X_2\left(Y_1, Y_2\right) \tag{C.6}$$

Si todas las ecuaciones de estado son dadas en la forma de expresiones matemáticas explícitas, el resultado deseado se obtiene por sustitución directa, es decir,

$$Z = Z\left[Y_1\left(X_1, X_2\right), Y_2\left(X_1, X_2\right)\right] \tag{C.7}$$

Sin embargo, esta expresión implica, por una parte, que $Y_1$, $Y_2$, pueden ser obtenidas a partir de las ecuaciones C-6 y por otra, que $X_1$, $X_2$ son realmente variables independientes. Estas dos condiciones no siempre se satisfacen y es por ello útil estudiar las propiedades matemáticas de las transformaciones de este tipo.

En efecto, puede ocurrir que la forma de las funciones (C.6) es tal que $Y_1$, $Y_2$ no pueden obtenerse de forma inmediata. Además, puede existir una relación funcional entre $X_1$ y $X_2$. Esto es lo que ocurría si, por ejemplo, $X_1$, $X_2$, fueran la densidad y el volumen específico, ya que entonces su producto sería siempre la unidad. En ese caso, sería posible eliminar las variables independientes y se obtendría una relación F ($X_1$, $X_2$) = 0.

Ocurre además que, como ya comentaremos más adelante, aunque las ecuaciones de estado sabemos que existen, no siempre son conocidas sus expresiones explícitas. Por ello, el análisis termodinámico frecuentemente se refiere a las derivadas parciales y las relaciones entre ellas, más que a las propias funciones de estado. Es por ello de gran interés calcular las derivadas parciales del tipo $\left(\dfrac{\partial Z}{\partial X_1}\right)_{X_2}$ y $\left(\dfrac{\partial Z}{\partial X_2}\right)_{X_1}$.

El problema de sustitución de las variables independientes es de naturaleza puramente matemática y se puede resolver por aplicación de la **regla de cadena** en la diferenciación de funciones de funciones y de funciones implícitas. Se trata de un problema en principio fácil, aunque puede resultar complejo en su solución, por la diversidad de pares de variables independientes que se pueden elegir, por lo que resulta de gran utilidad establecer unas reglas generales de procedimiento, lo que se consigue fácilmente con la utilización de los jacobianos.

Si la ecuación de estado Z = Z ($Y_1$, $Y_2$) se interpreta como un campo escalar, el cambio de variables a $X_1$, $X_2$ representa una transformación geométrica del plano $Y_1$, $Y_2$ al plano $X_1$, $X_2$, con la propiedad de que a cada punto ($Y_1$, $Y_2$) le corresponde uno y solamente un punto ($X_1$, $X_2$) y de forma que dos puntos correspondientes tienen el mismo valor de la variable dependiente Z.

Por aplicación de la regla de la cadena para la diferenciación, podemos escribir,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial Y_1}\right)_{Y_2} = \left(\frac{\partial Z}{\partial X_1}\right)_{X_2} \bullet \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_1}\right)_{Y_2} + \left(\frac{\partial Z}{\partial X_2}\right)_{X_1} \bullet \left(\frac{\partial X_2}{\partial Y_1}\right)_{Y_2}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial Y_2}\right)_{Y_1} = \left(\frac{\partial Z}{\partial X_1}\right)_{X_2} \bullet \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_2}\right)_{Y_1} + \left(\frac{\partial Z}{\partial X_2}\right)_{X_1} \bullet \left(\frac{\partial X_2}{\partial Y_2}\right)_{Y_1} \qquad \text{(C.8)}$$

donde,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial Y_1}\right)_{Y_2}, \left(\frac{\partial Z}{\partial Y_2}\right)_{Y_1}, \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_1}\right)_{Y_2}, \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_2}\right)_{Y_1}, \left(\frac{\partial X_2}{\partial Y_1}\right)_{Y_2}, \left(\frac{\partial X_2}{\partial Y_2}\right)_{Y_1}$$

son conocidas y es necesario calcular, $\left(\frac{\partial Z}{\partial X_1}\right)_{X_2}$ y $\left(\frac{\partial Z}{\partial X_2}\right)_{X_1}$. Ello implica la solución de las dos ecuaciones algebraicas lineales anteriores. El resultado se puede expresar en función del determinante,

$$J = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_1}\right)_{Y_2} & \left(\frac{\partial X_2}{\partial Y_1}\right)_{Y_2} \\ \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_2}\right)_{Y_1} & \left(\frac{\partial X_2}{\partial Y_2}\right)_{Y_1} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_1}\right)_{Y_2} \left(\frac{\partial X_2}{\partial Y_2}\right)_{Y_1} - \left(\frac{\partial X_1}{\partial Y_2}\right)_{Y_1} \left(\frac{\partial X_2}{\partial Y_1}\right)_{Y_2}$$

al que se denomina **jacobiano** y que simbólicamente puede ser representado en la forma siguiente:

$$J = \frac{\partial \left(X_1, X_2\right)}{\partial \left(Y_1, Y_2\right)} \qquad \text{(C.9)}$$

Para que el sistema de ecuaciones (C.8) tenga una solución es necesario que $J \neq 0$. Si se satisface esta condición, se puede fácilmente obtener que,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X_1}\right)_{X_2} = \frac{\dfrac{\partial(Z, X_2)}{\partial(Y_1, Y_2)}}{\dfrac{\partial(X_1, X_2)}{\partial(Y_1, Y_2)}} \quad ; \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial X_2}\right)_{X_1} = \frac{\dfrac{\partial(Z_1, X_1)}{\partial(Y_1, Y_2)}}{\dfrac{\partial(X_1, X_2)}{\partial(Y_1, Y_2)}}$$

Para finalizar, vamos a enumerar una serie de propiedades que presentan los jacobianos y que nos serán de gran utilidad a lo largo del curso, conforme vayamos tratando de obtener relaciones entre las derivadas parciales de las distintas variables termodinámicas. Estas propiedades son:

1) Un cambio en el orden de las variables $X_1$, $X_2$ ó $Y_1$, $Y_2$ origina una variación en el signo del jacobiano. Así,

$$\frac{\partial(X_1, X_2)}{\partial(Y_1, Y_2)} = -\frac{\partial(X_2, X_1)}{\partial(Y_1, Y_2)} = \frac{\partial(X_2, X_1)}{\partial(Y_2, Y_1)}$$

2) El numerador y denominador $\partial(X_1, X_2)$ , $\partial(Y_1, Y_2)$, etc, de un jacobiano pueden cancelarse de la misma manera que los símbolos dx, dy, etc. se cancelan en las fórmulas en que aparecen derivadas ordinarias. Así,

$$\frac{\partial(X_1, X_2)}{\partial(Y_1, Y_2)} \quad \frac{\partial(Y_1, Y_2)}{\partial(X_1, X_2)} = 1$$

Igualmente, si se considera el cambio de variables $(Y_1, Y_2) \rightarrow (X_1, X_2) \rightarrow (V_1, V_2)$, se puede escribir,

$$\frac{\partial(Y_1, Y_2)}{\partial(V_1, V_2)} = \frac{\partial(Y_1, Y_2)}{\partial(X_1, X_2)} \bullet \frac{\partial(X_1, X_2)}{\partial(V_1, V_2)}$$

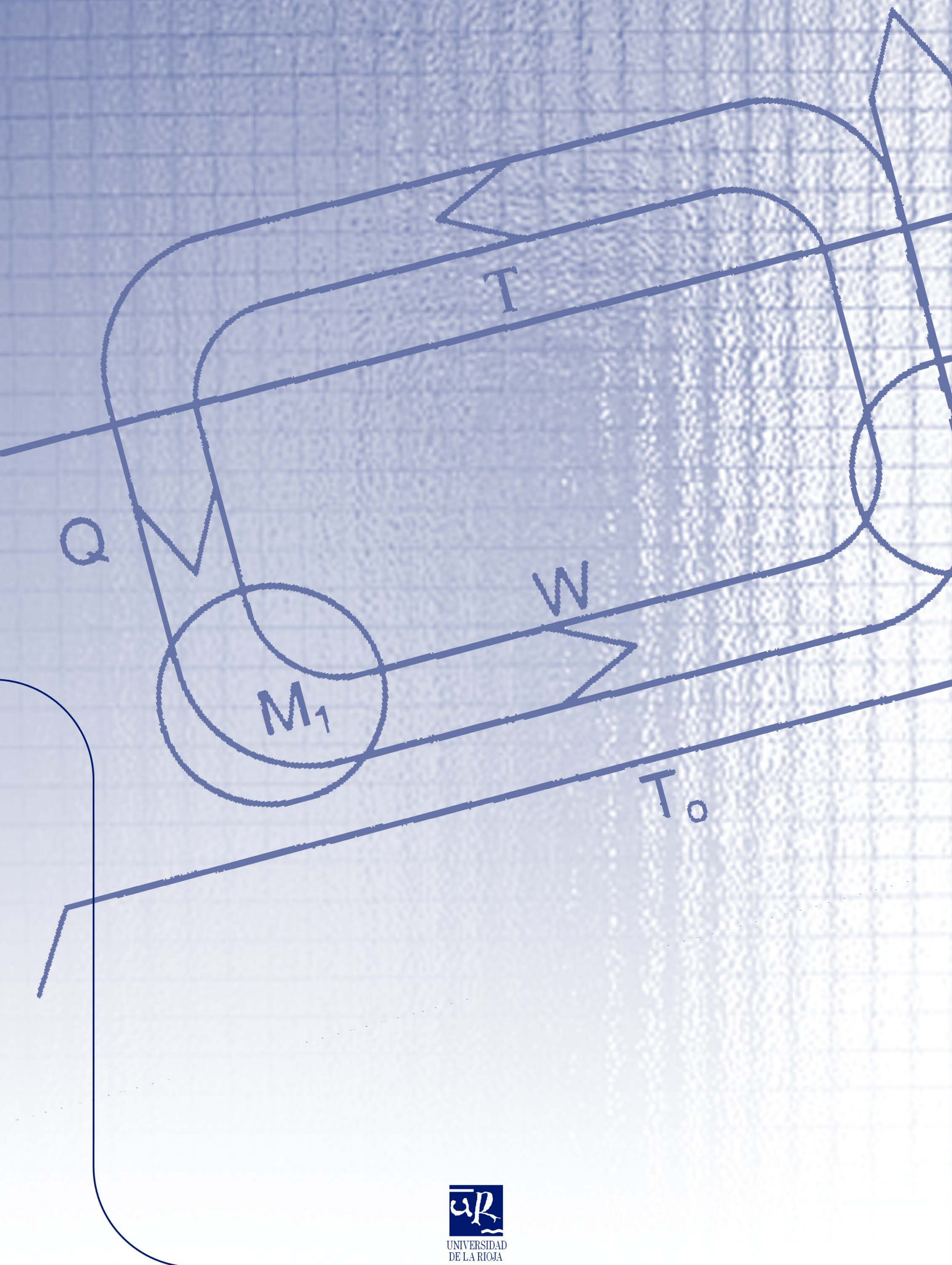
Esta regla nos permite, por ejemplo, escribir,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X_1}\right)_{X_2} = \frac{\partial(Z, X_2)}{\partial(X_1, X_2)}$$

3) La relación de las áreas elementales correspondientes en los dos planos es igual al jacobiano de la transformación en el punto considerado.

Aunque estas consideraciones se han referido a sistemas con dos variables independientes, no existe evidentemente ninguna dificultad en extender el concepto de jacobiano al caso de más variables.

# íNDICE




Material Didáctico: Ingenierías, 10